



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80776

Kenj IKEDA, et al.

Appln. No.: 10/824,526

Group Art Unit: 2853

Confirmation No.: 6591

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: April 15, 2004

For: INK JET RECORDING METHOD

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Darryl Mexic
Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2003-111465

Date: September 7, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
th this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 1 4 6 5
Application Number:

ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 1 1 4 6 5]

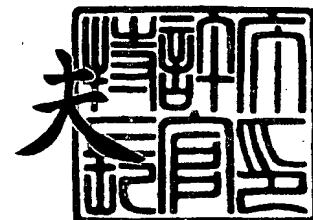
願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 4 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04965

【提出日】 平成15年 4月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 池田 賢治

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 吉村 耕作

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録方法

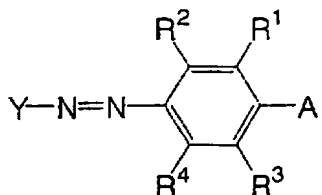
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種の疎水性色素と、少なくとも 1 種の疎水性ポリマーと、少なくとも 1 種の高沸点有機溶媒を含む着色微粒子分散物を含有するインク組成物を用いて、支持体上に少なくともポリマー微粒子を含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなるインクジェット記録用媒体に記録を行うインクジェット記録方法において、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた上記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における上記色材受容層の細孔容積 A ($\times 10^{-5} \text{ml} / \text{cm}^2$) を、該色材受容層の乾燥膜厚 B (μm) で除した色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積 (A/B) が、 2.0 ($\times 10^{-5} \text{ml} / \text{cm}^2 / \mu \text{m}$) 以上であることを特徴とするインクジェット記録方法。

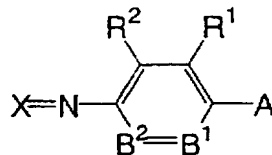
【請求項 2】 前記疎水性色素が、下記一般式 (I) で表される化合物、下記一般式 (II) で表される化合物、下記一般式 (Y-I) で表される化合物、下記一般式 (M-I) で表される化合物、及び下記一般式 (C-I) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録方法。

【化 1】

一般式 (I)



一般式 (II)



〔一般式 (I) 及び一般式 (II) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンア

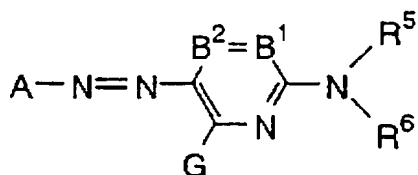
ミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、又はスルホ基を表す。Aは、 $-NR^5R^6$ 又はヒドロキシ基を表す。R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を表す。R⁵及びR⁶は、互いに結合して環を形成していてもよい。B¹は、 $=C(R^3)-$ 又は $=N-$ を表す。B²は、 $-C(R^4)=$ 又は $-N=$ を表す。R¹とR⁵と、R³とR⁶とは、及び／又は、R¹とR²とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。]

【化2】



[一般式 (Y-I) において、A及びBは各々独立に、置換されていてもよい複素環基を表す。]

【化3】

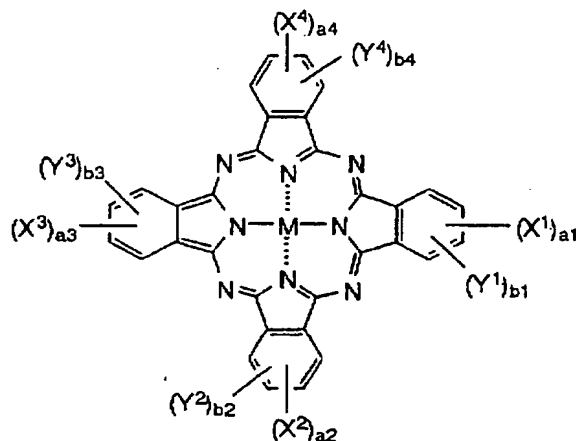


[一般式 (M-I) において、Aは、5員複素環ジアゾ成分 ($A-NH_2$) の残基を表す。B¹及びB²は、B¹が $=CR^1-$ を表しB²が $-CR^2=$ を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ 又は $-CR^2=$ を表す。R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹及びR²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、

カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルアリールスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。R¹とR⁵、又はR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成してもよい。]

【化4】

一般式 (C-I)



〔前記一般式 (C-I) において、X¹、X²、X³及びX⁴は、各々独立に、-S-O-Z¹、-SO₂-Z¹、又は-SO₂NR²¹R²²を表す。Z¹は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。R²¹及びR²²は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシ

クロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、又はスルホ基を表し、各々は、さらに置換基を有していてもよい。 $a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、各々、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表し、 $a^1 \sim a^4$ は各々独立に0～4の整数を表し、 $b^1 \sim b^4$ は各々独立に0～4の整数を表す。ただし $a^1 \sim a^4$ の総和は2以上である。ここで、 $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ が2以上の整数を表すとき、複数の $X^1 \sim X^4$ 及び $Y^1 \sim Y^4$ は各々同一でも異なってもよい。 a^1 、 b^1 は、 $a^1 + b^1 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^2 、 b^2 は、 $a^2 + b^2 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^3 、 b^3 は、 $a^3 + b^3 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^4 、 b^4 は、 $a^4 + b^4 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表す。]

【請求項3】 前記高沸点有機溶媒が、水の溶解度が4 g以下の有機溶媒であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 前記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容積 A が、 $50 (\times 10^{-5} \text{ ml} / \text{cm}^2)$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】 前記ポリマー微粒子の粒径 X (nm) に対する、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた色材受容層の細孔容積の最大ピークに対応す

る細孔直径 Y (nm) の比率 $[(Y/X) \times 100]$ が、65%以上であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】 前記色材受容層の多孔質構造が、ポリマー微粒子の二次粒子により形成されたものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】 窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた前記色材受容層のポリマー微粒子の二次粒子により形成された細孔容積の最大ピークに対応する細孔直径 Y が、33 nm以上であることを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録方法に関し、特に、ノズル詰まりを改善し吐出安定性に優れ、且つ、インク吸収性や印画濃度、経時ニジミ、耐光性等の良好なインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、情報技術産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報処理システムに適した記録方法及び記録装置も開発され、各々実用化されている。これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価でコンパクトであること、静粛性に優れること等の利点から、オフィスは勿論、所謂ホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】

また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、所謂、写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、この様にハード（装置）の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録媒体も各種開発されてきている。

このインクジェット記録用の記録媒体に要求される特性としては、一般的に、
(1) 速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、(2) インクドッ

トの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（３）粒状性が良好であること、（４）ドットの真円性が高いこと、（５）色濃度が高いこと、（６）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（７）印画部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、（８）記録媒体の白色度が高いこと、（９）記録媒体の保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと（経時ニジミが良好なこと））、（１０）変形しにくく寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（１１）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。

更に、所謂、写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上記諸特性に加えて、光沢性や表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】

かかる要求を解決するために、従来から、多種多様の被記録媒体の形態が提案されている。例えば、吸収性や発色性、解像度等を良好なものにするために、特許文献１には、基材上に、無機粒子（アルミナ水和物等）を含む多孔質層を有する被記録媒体が提案されている。また、特許文献２には、基材上に、インクの溶媒により溶解又は膨潤する透明樹脂で構成されたインク定着層を有する被記録媒体が提案されている。更に、特許文献３及び４には、基材上の熱可塑性の樹脂粒子、エマルジョン、ラテックスからなる被記録媒体が提案されている。

【0005】

また、特許文献５には、インク受容層が、塩基性ポリマーとスチレン／（メタ）アクリル酸重合体とのポリマーコンプレックスを含有してなる、バインダーと有機粒子を一度溶解後、混合して得られるポリマーコンプレックからなる被記録媒体が提案されている。特許文献６には、透明支持体上に設けられたインク受容層が、平均粒子径が200 nm以下の架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂とからなり、シートの透過率が80%以上である被記録媒体が提案されている。特許文献７には、カルボキシセルロースの硝酸エステル類を含むエマルジョンと成膜助剤から多孔質皮膜を形成した被記録媒体が提案されている。

【0006】

しかしながら、上記の従来技術は、被記録媒体について、インクの吸収性や、形成された画像の解像度、画像濃度、透明性及び光沢度等に対して種々の性能改良を行ったものではあるが、かかる被記録媒体であっても、最近の記録装置（ハード）の目覚ましい進歩により、銀塩写真に匹敵する高画質画像を高速印字することが行われる様になるに伴って、幾つかの問題点が発生してきている。

【0 0 0 7】

例えば、特許文献 1 に開示されている無機粒子（アルミナ水和物等）からなる多孔質層を表面に形成した被記録媒体は、画質や光沢の面で優れているが、表面が傷つき易いため、プリンター内の搬送方法によっては、搬送に伴う傷を生じ易い。また、無機粒子と有機樹脂による組み合わせであるために、OHP フィルムのような透過タイプの用途では、透明性が高く、比較的ヘイズ（H a z e）値が低い場合でも、シートの影が投影されてしまうという問題がある。

【0 0 0 8】

特許文献 2 に記載の様な、インクの溶媒により溶解又は膨潤する樹脂を用いたインク定着層を有する記録媒体の場合は、インクの乾燥速度が遅く、記録後、暫らくの間べたつくという問題がある。更に、インク受容層自体の十分な耐水性が得られず、湿度の影響による染料のマイグレーションが生じる問題もあった。更には、インク受容層自体の耐水性がないため、顔料を色材に用いて記録した場合に、印字部（特に、べた部）にクラックが生じるといった問題もある。

【0 0 0 9】

特許文献 3 及び 4 に記載されている被記録媒体の様な、基材上に、熱可塑性の樹脂粒子、エマルジョン及びラテックスからなるインク受容層を形成した被記録媒体では、インクの吸収速度は速いが、熱可塑性の樹脂粒子間の隙間のみを利用したものであるため、十分なインク吸収能を得るためにはインク受容層の膜厚を厚くする必要があり、それに伴って、膜の透明性と膜強度が低下するという問題がある。

【0 0 1 0】

特許文献 5 に提案されている、インク受容層がバインダーと有機粒子との組合わせからなる被記録媒体では、バインダーと有機粒子とを一旦溶剤に溶解後、混

合して得られるポリマーコンプレックによりインク受容層を形成しているため、この構成では、インク受容層中に十分な空孔が形成されず、インクの吸収速度に関しては十分なものは期待できない。

【0011】

特許文献6に記載されている、透明支持体上に、平均粒子径が200nm以下の架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂とからなるインク受容層が設けられた被記録媒体では、バインダーに水溶性樹脂を用いているために、微粒子間に十分な隙間を形成することができず、しかも、微粒子に対して1:1～1:10の範囲で水溶性樹脂を多く混合することからも、隙間による吸収速度を高めることは困難である。

【0012】

特許文献7に記載されている、カルボキシセルロースの硝酸エステル類を含むエマルジョンと成膜助剤とから多孔質皮膜を形成した被記録媒体の場合は、エマルジョン粒子間に隙間が形成されるが、多孔質皮膜層中のpHの調整が難しく、pHが低く酸性側にある場合には、インクを印字後に染料が特異な凝集を起こし、従来の染料の色味と異なってしまうことがあった。

【0013】

一方、インクジェット記録用のインク組成物としては、油性インクや水性インク、固体状インク等が知られているが、製造適性や取扱性、臭気性、安全性等の面より水性インクが望ましい。しかしながら、水性インクの多くは、染料が水溶性であることによる耐水性の不足、所謂、普通紙に印字するとしみ（ブリード）を生じて印字品質が低下したり、耐光性が悪く、更に、表面に多孔質無機微粒子を含むインク受容層を設けた「写真画質用紙」においては、酸化性ガスの影響により画像保存性が悪いという欠点を有している。

【0014】

上記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特許文献8～特許文献11において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とはいえず、上記水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを

起こし易い等の問題がある。更に、写真画質用紙においては、上記顔料や染料を用いたインクは染み込みに乏しく、手で擦ると表面から顔料や染料が剥離し易いという問題もある。

【0015】

また、例えば、特許文献12～特許文献16には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、この方法により得られたインクジェット用インクの場合、色調が不十分であり、色再現性が十分でなく、耐退色性も十分でない。更に、写真画質用紙に印字した場合、消しゴムなどによる耐擦過性が不足している。

【0016】

以上の通り、取扱性や無臭性、安全性を具備すると共に、分散粒子の粒径が小さく、分散物の経時安定性及び保存安定性に優れ、従って、インク組成物に適用した場合に、ノズル先端での目詰まりがなく吐出安定性に優れ、紙依存性がなく発色性や色調（色相）に優れ、写真画質用紙を用いた場合でもインク浸透性に優れ、印字後の耐水性や耐光性、特に画像保存性及び耐擦過性に優れ、高濃度で高画質の記録を可能とするインクジェット記録方法は未だ提供されていないのが現状である。

【0017】

【特許文献1】

特開平2-276670号公報

【特許文献2】

特開平4-101880号公報

【特許文献3】

特公平2-18146号公報

【特許文献4】

特公平2-31673号公報

【特許文献5】

特開平9-99634号公報

【特許文献6】

特開平 9 - 1 5 6 2 1 1 号公報

【特許文献 7】

特開平 1 0 - 3 2 4 0 5 3 号公報

【特許文献 8】

特開昭 5 6 - 1 5 7 4 6 8 号公報

【特許文献 9】

特開平 4 - 1 8 4 6 8 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 1 0 - 1 1 0 1 2 6 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 1 0 - 1 9 5 3 5 5 号公報

【特許文献 1 2】

特開昭 5 8 - 4 5 2 7 2 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 6 - 3 4 0 8 3 5 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 7 - 2 6 8 2 5 4 号公報

【特許文献 1 5】

特開平 7 - 2 6 8 2 5 7 号公報

【特許文献 1 6】

特開平 7 - 2 6 8 2 6 0 号公報

【0 0 1 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における上記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、

本発明は、サーマルや圧電、電界、音響インクジェット方式に好適であり、取扱性や無臭性、安全性を備え、分散粒子の粒径が十分小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れ、特にノズル先端での目詰まりの発生が少なく、また、色材受容層がポリマー微粒子（ラテックス）による最適化された多孔質構造を有

し、インク吸収性に優れ、印画濃度、経時ニジミ、及び耐光性の良好なインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】

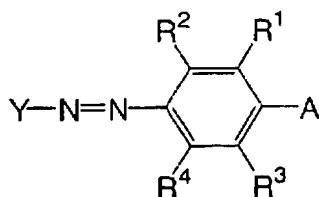
上記の課題を解決する為の本発明の手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 少なくとも1種の疎水性色素と、少なくとも1種の疎水性ポリマーと、少なくとも1種の高沸点有機溶媒を含む着色微粒子分散物を含有するインク組成物を用いて、支持体上に少なくともポリマー微粒子を含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなるインクジェット記録用媒体に記録を行うインクジェット記録方法において、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた上記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における上記色材受容層の細孔容積 A ($\times 10^{-5} \text{ml/cm}^2$) を、該色材受容層の乾燥膜厚 B (μm) で除した色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積 (A/B) が、 2.0 ($\times 10^{-5} \text{ml/cm}^2/\mu\text{m}$) 以上であることを特徴とするインクジェット記録方法。

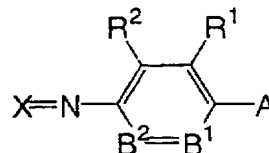
<2> 前記疎水性色素が、下記一般式 (I) で表される化合物、下記一般式 (II) で表される化合物、下記一般式 (Y-I) で表される化合物、下記一般式 (M-I) で表される化合物、及び下記一般式 (C-I) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする上記<1>に記載のインクジェット記録方法。

【化5】

一般式 (I)



一般式 (II)



〔一般式 (I) 及び一般式 (II) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオ

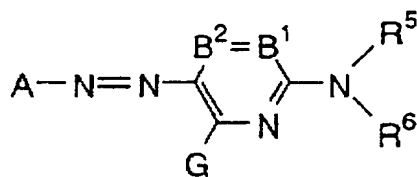
キシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表す。Aは、 $-NR^5R^6$ 又はヒドロキシ基を表す。R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を表す。R⁵及びR⁶は、互いに結合して環を形成していてもよい。B¹は、 $=C(R^3)-$ 又は $=N-$ を表す。B²は、 $-C(R^4)=$ 又は $-N=$ を表す。R¹とR⁵と、R³とR⁶とは、及び／又は、R¹とR²とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。]

【化6】



[一般式 (Y-I) において、A 及び B は各々独立に、置換されていてもよい複素環基を表す。]

【化7】

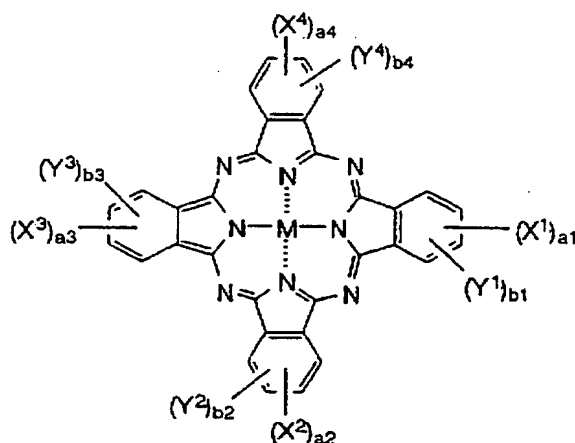


[一般式 (M-I) において、A は、5 員複素環ジアゾ成分 ($A-NH_2$) の残基を表す。B¹ 及び B² は、B¹ が $=CR^1-$ を表し B² が $-CR^2=$ を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ 又は $-CR^2=$ を表す。R⁵ 及び R⁶ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。各基

は更に置換基を有していてもよい。G、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリアル基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルアリアルスルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。]

【化8】

一般式 (C-1)



〔前記一般式 (C-1) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $-SO-Z^1$ 、 $-SO_2-Z^1$ 、又は $-SO_2NR^{21}R^{22}$ を表す。 Z^1 は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換

のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 R^{21} 及び R^{22} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表し、各々は、さらに置換基を有していてもよい。 $a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、各々、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表し、 $a^1 \sim a^4$ は各々独立に0～4の整数を表し、 $b^1 \sim b^4$ は各々独立に0～4の整数を表す。ただし $a^1 \sim a^4$ の総和は2以上である。ここで、 $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ が2以上の整数を表すとき、複数の $X^1 \sim X^4$ 及び $Y^1 \sim Y^4$ は各々同一でも異なってもよい。 a^1 、 b^1 は、 $a^1 + b^1 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^2 、 b^2 は、 $a^2 + b^2 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^3 、 b^3 は、 $a^3 + b^3 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^4 、 b^4 は、 $a^4 + b^4 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化合物を表す。]

<3> 前記高沸点有機溶媒が、水の溶解度が4 g以下の有機溶媒であることを特徴とする上記<1>に記載のインクジェット記録方法。

<4> 前記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容積 A が、 $50 (\times 10^{-5} \text{ml} / \text{cm}^2)$ 以上であることを特徴とする上記<1>に記載のインクジェット記録方法。

<5> 前記ポリマー微粒子の粒径 X (nm) に対する、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた色材受容層の細孔容積の最大ピークに対応する細孔直径 Y (nm) の比率 $[(Y/X) \times 100]$ が、65%以上であることを特徴とする上記<1>に記載のインクジェット記録方法。

<6> 前記色材受容層の多孔質構造が、ポリマー微粒子の二次粒子により形成されたものであることを特徴とする上記<1>~<5>のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

<7> 窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた前記色材受容層のポリマー微粒子の二次粒子により形成された細孔容積の最大ピークに対応する細孔直径 Y が、33 nm以上であることを特徴とする上記<6>に記載のインクジェット記録方法。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の着色微粒子分散物を含有するインク組成物は、少なくとも1種の疎水性色素と、少なくとも1種の疎水性ポリマーと、少なくとも1種の高沸点有機溶媒を含み、目的及び必要に応じて、適宜に選択したその他の成分及び添加剤等を含有することができる。

最初に、本発明で用いるインク組成物を構成する上記の各主要成分について、以下に詳細に説明する。

【0021】

(疎水性色素)

本発明の着色微粒子分散物を構成する成分の一つである疎水性色素とは、水に実質的に不溶な色素を意味する。具体的には、25℃での水への溶解度(水100gに溶解できる色素の質量)が1g以下であり、好ましくは0.5g以下、より好ましくは0.1g以下であるものを指す。従って、疎水性色素とは、所謂水に不溶性の顔料や油溶性色素を意味し、これらの中でも、油溶性色素が好ましい。

【0022】

前記疎水性色素としては、融点が200℃以下のものが好ましく、融点が15

0℃以下であるものがより好ましく、融点が100℃以下であるものが更に好ましい。融点が低い疎水性色素を用いることにより、着色微粒子分散物及びインク組成物中での色素の結晶析出が抑制され、インク組成物の保存安定性が良くなる。

本発明の着色微粒子分散物及びインク組成物においては、疎水性色素は1種単独で用いてもよく、また、数種類を混合して用いてもよい。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、他の水溶性染料、分散染料、顔料等の着色材が含有されていてもよい。

【0023】

本発明の着色微粒子分散物及びインク組成物に使用可能な疎水性色素としては、例えば、アントラキノン系、ナフトキノン系、スチリル系、インドアニリン系、アゾ系、ニトロ系、クマリン系、メチン系、ポルフィリン系、アザポルフィリン系、フタロシアニン系色素等が挙げられる。なお、フルカラー印刷用のインクジェットインクとして完成させるためには、通常、黄色（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の三原色に黒を加えた少なくとも4色の色素が必要となる。

【0024】

本発明に使用可能な疎水性色素のうち、イエロー色素としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料等があり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0025】

本発明に使用可能な疎水性色素のうち、マゼンタ色素としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリ

ング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサnten染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

【0026】

本発明に使用可能な疎水性色素のうち、シアン色素としては、任意のものを使用することができる。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサnten染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

【0027】

前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0028】

前記疎水性色素の中でも、好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

例えば、C. I. ソルベント・ブラック 3, 7, 27, 29 及び 34；C. I. ソルベント・イエロー 14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93 及び 162；C. I. ソルベント・レッド 1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132 及び 218；C. I. ソルベント・バイオレット 3；C. I. ソルベント・ブルー 2, 11, 25, 35, 38,

67及び70; C. I. ソルベント・グリーン3及び7;並びにC. I. ソルベント・オレンジ2等が好ましい。

これらの中でも、Nubian Black PC-0850、Oil Black HBB、Oil Yellow129、Oil Yellow105、Oil Pink312、Oil Red5B、Oil Scarlet308、Vali Fast Blue2606、Oil Blue BOS (オリエント化学(株)製)、Aizen Spilon Blue GNH (保土ヶ谷化学(株)製)、Neopen Yellow075、Neopen Mazenta SE1378、Neopen Blue808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238 (BASF社製)等がより好ましい。

【0029】

また本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもでき、その好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

例えば、C. I. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C. I. ディスパーズオレンジ13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C. I. ディスパーズレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167:1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C. I. ディスパーズバイオレット33; C. I. ディスパーズブルー56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368;並びにC. I. ディスパーズグリーン6:1及び9等

が好ましい。

【0030】

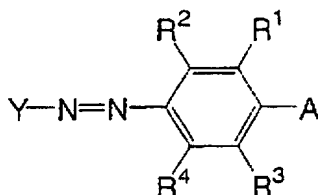
また、前記疎水性色素の中でも、下記一般式 (I) で表される化合物 (アゾ染料)、及び下記一般式 (II) で表される化合物 (アゾメチン染料) が好適に挙げられる。下記一般式 (II) で表されるアゾメチン染料は、写真材料において、カプラー及び現像主薬から酸化によって生成する染料として知られている。

なお、以下に、一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される化合物の説明をするが、下記一般式 (I) 及び一般式 (II) の各基のうち、少なくとも1つが以下に示す好ましい範囲である化合物が好ましく、より多くの基が好ましい範囲である化合物がより好ましく、全ての基が好ましい範囲である化合物が特に好ましい。

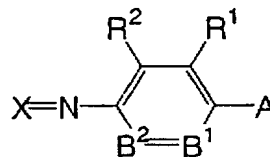
【0031】

【化9】

一般式 (I)



一般式 (II)



【0032】

前記一般式 (I) 及び一般式 (II) において、R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基又はスルホ基を表す。

これらの中でも、 R^2 としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基が好ましい。

【0033】

前記一般式 (I) 及び一般式 (II) において、A は、 $-NR^5R^6$ 又はヒドロキシ基を表す。A としては、 $-NR^5R^6$ が好ましい。

前記 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を表す。その中でも、前記 R^5 及び R^6 としては、各々独立に、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基がより好ましく、水素原子、炭素原子数が 1～18 のアルキル基、及び炭素原子数が 1～18 の置換アルキル基が最も好ましい。 R^5 及び R^6 は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0034】

前記一般式 (II) において、 B^1 は、 $=C(R^3)-$ 又は $=N-$ を表す。 B^2 は、 $-C(R^4)=$ 又は $-N=$ を表す。 B^1 及び B^2 が、同時には $-N=$ とならない場合が好ましく、 B^1 が $=C(R^3)-$ 、 B^2 が $-C(R^4)=$ となる場合がより好ましい。

【0035】

前記一般式 (I) 及び一般式 (II) において、 R^1 と R^5 と、 R^3 と R^6 とは、及び／又は、 R^1 と R^2 とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。

【0036】

本明細書において、脂肪族基とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。

前記脂肪族基は、分岐状であってもよいし、また環状であってもよい。前記脂肪族基における炭素原子数は 1～20 が好ましく、1～18 がより好ましい。

前記アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分は、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

前記置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基及び置換アラルキル基におけるアルキル部分の置換基としては、前記R¹、R²、R³及びR⁴で挙げた置換基の例と同様のものが挙げられる。

前記置換アラルキル基におけるアリール部分の置換基としては、下記置換アリール基における置換基の例と同様のものが挙げられる。

【0037】

本明細書において、芳香族基とは、アリール基及び置換アリール基を意味する。前記アリール基としては、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

前記置換アリール基におけるアリール部分は、上記アリール基の場合と同様である。

前記置換アリール基における置換基としては、前記R¹、R²、R³及びR⁴で挙げた置換基の例と同様のものが挙げられる。

【0038】

前記一般式(I)において、Yは、不飽和複素環基を表す。Yとしては、5員又は6員の不飽和複素環が好ましい。複素環に、脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例としては、N、O、及びSを挙げることができる。

前記不飽和複素環としては、例えば、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、チオフェン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ピリミジン環、ピリジン環、及びキノリン環等が好ましい。また、前記不飽和複素環基は、前記R¹～R⁴で挙げた置換基を有していてもよい。

【0039】

前記一般式(II)において、Xはカラー写真カプラーの残基を表す。前記カプラーとしては、以下のカプラーが好ましい。

イエローカプラーとしては、米国特許3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許1,425,020号、同1,

4 7 6, 7 6 0 号、米国特許 3, 9 7 3, 9 6 8 号、同 4, 3 1 4, 0 2 3 号、同 4, 5 1 1, 6 4 9 号、欧州特許 2 4 9, 4 7 3 A 号、同 5 0 2, 4 2 4 A 号の式 (I)、(II) で表されるカプラー、同 5 1 3, 4 9 6 A 号の式 (1), (2) で表されるカプラー (特に 1 8 頁の Y-2 8)、同 5 6 8, 0 3 7 A 号のクレーム 1 の式 (I) で表されるカプラー、米国特許 5, 0 6 6, 5 7 6 号のカラム 1 の 4 5 ~ 5 5 行の一般式 (I) で表されるカプラー、特開平 4-2 7 4 4 2 5 号の段落 0 0 0 8 の一般式 (I) で表されるカプラー、欧州特許 4 9 8, 3 8 1 A 1 号の 4 0 頁のクレーム 1 に記載のカプラー (特に 1 8 頁の D-3 5)、同 4 4 7, 9 6 9 A 1 号の 4 頁の式 (Y) で表されるカプラー (特に、Y-1 (1 7 頁), Y-5 4 (4 1 頁))、米国特許 4, 4 7 6, 2 1 9 号のカラム 7 の 3 6 ~ 5 8 行の式 (II) ~ (IV) で表されるカプラー (特に II-1 7, 1 9 (カラム 1 7), II-2 4 (カラム 1 9)) 等が挙げられる。

【0 0 4 0】

マゼンタカプラーとしては、米国特許 4, 3 1 0, 6 1 9 号、同 4, 3 5 1, 8 9 7 号、欧州特許 7 3, 6 3 6 号、米国特許 3, 0 6 1, 4 3 2 号、同 3, 7 2 5, 0 6 7 号、リサーチ・ディスクロージャー No. 2 4 2 2 0 (1 9 8 4 年 6 月)、同 No. 2 4 2 3 0 (1 9 8 4 年 6 月)、特開昭 6 0-3 3 5 5 2 号、同 6 0-4 3 6 5 9 号、同 6 1-7 2 2 3 8 号、同 6 0-3 5 7 3 0 号、同 5 5-1 1 8 0 3 4 号、同 6 0-1 8 5 9 5 1 号、米国特許 4, 5 0 0, 6 3 0 号、同 4, 5 4 0, 6 5 4 号、同 4, 5 5 6, 6 3 0 号、国際公開 WO 8 8/0 4 7 9 5 号、特開平 3-3 9 7 3 7 号 (L-5 7 (1 1 頁右下), L-6 8 (1 2 頁右下), L-7 7 (1 3 頁右下)、欧州特許 4 5 6, 2 5 7 号の [A-4]-6 3 (1 3 4 頁), [A-4]-7 3, -7 5 (1 3 9 頁)、同 4 8 6, 9 6 5 号の M-4, -6 (2 6 頁), M-7 (2 7 頁)、同 5 7 1, 9 5 9 A 号の M-4 5 (1 9 頁)、特開平 5-2 0 4 1 0 6 号の (M-1) (6 頁)、同 4-3 6 2 6 3 1 号の段落 0 2 3 7 の M-2 2 等が挙げられる。

【0 0 4 1】

シアンカプラーとしては、米国特許 4, 0 5 2, 2 1 2 号、同 4, 1 4 6, 3 9 6 号、同 4, 2 2 8, 2 3 3 号、同 4, 2 9 6, 2 0 0 号、欧州特許 7 3, 6

36号、特開平4-204843号のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15 (14~16頁) ; 特開平4-43345号のC-7, 10 (35頁), 34, 35 (37頁), (I-1), (I-17) (42~43頁) ; 特開平6-67385号の請求項1の一般式 (I a) 又は (I b) で表されるカプラー等が挙げられる。

【0042】

その他、特開昭62-215272号 (91頁)、特開平2-33144号 (3頁, 30頁)、EP355, 660A (4頁, 5頁, 45頁, 47頁) 記載のカプラーも有用である。

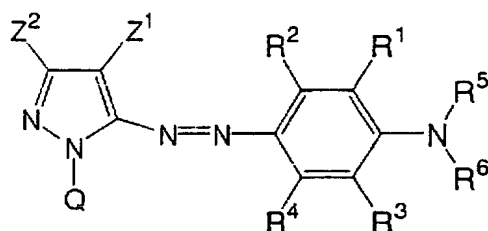
【0043】

前記一般式 (I) で表される染料の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式 (III) で表される染料が、特に好ましい。

【0044】

【化10】

一般式 (III)



【0045】

前記一般式 (III) において、Z¹は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z¹としては、 σ_p 値が0.30以上1.0以下の電子吸引性基が好ましい。好ましい具体的な置換基としては、後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、その中でも、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基がより好ましく、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18の

アリールスルホニル基がさらに好ましく、シアノ基が特に好ましい。

【0046】

$R^1 \sim R^6$ は、前記一般式 (I) と同義である。

Z^2 は、水素原子、脂肪族基、又は芳香族基を表す。

Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。その中でも、Qとしては、5員環～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましく、芳香族基又は複素環基がより好ましい。前記5員環～8員環は、置換されていてもよく、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。前記非金属原子群としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が好ましい。

前記5員環～8員環としては、例えば、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、オキサン環、スルホラン環及びチアン環等が好適に挙げられ、これらの環がさらに置換基を有する場合、該置換基としては、前記 $R^1 \sim R^4$ で例示した基が好ましい。

なお、前記一般式 (III) で表される染料の好ましい構造としては、特開 2001-335714 号に記載がある。

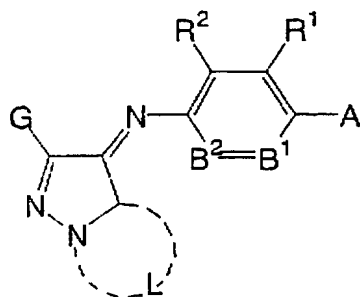
【0047】

前記一般式 (II) で表される染料の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式 (IV) で表される染料が、特に好ましい。

【0048】

【化11】

一般式 (IV)



【0049】

前記一般式 (IV) において、G は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、アミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、又はスルホンアミド基を表す。

また R^1 、 R^2 、A、 B^1 及び B^2 は、前記一般式 (II) と同義であり、それらの好ましい範囲も、前記一般式 (II) と同様である。

L は、5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表し、該含窒素複素環を形成する原子群は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、アミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、又はスルホンアミド基のうち、少なくとも1つで置換されていてもよく、さらに別の環と縮合環を形成してもよい。

【0050】

前記一般式 (IV) で表される染料において、A としては、 $-NR^5R^6$ が好ましく、L としては、5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、5員の含窒素複素環としては、例えば、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が好ましい。

【0051】

前記一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される染料の内、マゼンタ染料の例示化合物としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 (M-1 ~ M70) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0052】

本発明に使用可能な化合物は、前記例示化合物の他、特願平 11-36518 7 号、特開 2001-181549 号、特開 2001-335714 号に記載されているが、これらに限定されるものではない。

【0053】

本発明の式 (III) で表される色素は、例えば、特開 2001-335714

号、特開昭55-161856号公報に記載された方法を参考にして合成することができる。

本発明の式(IV)で表される色素は、例えば、特開平4-126772号、特公平7-94180号公報及び特開2001-240763号に記載された方法を参考にして合成することができる。

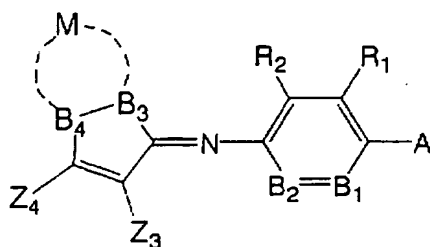
【0054】

前記一般式(II)で表される染料のうち、シアン染料としては、下記一般式(V)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料が、特に好ましい。

【0055】

【化12】

一般式(V)



【0056】

前記一般式(V)において、A、R¹、R²、B¹及びB²は、前記一般式(II)と同義であり、それらの好ましい範囲も、前記一般式(II)と同様である。

Z³及びZ⁴は、各々独立に、前記一般式(IV)におけるGと同義である。Z³及びZ⁴は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

Mは、前記一般式(V)の5員環に縮合した1, 2, 4-トリアゾール環を形成できる原子団であって、縮合部のにおける2つの原子B³及びB⁴のいずれか一方は窒素原子であり、他方は炭素原子である。

【0057】

さらに、前記一般式(V)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料の中でも、Z³が、ハメット置換基定数 σ_p 値0.30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープなのでより好ましく、ハメット置換基定数 σ_p 値0.45以

上の電子吸引性基であるものはさらに好ましく、ハメット置換基定数 σ_p 値 0.60 以上の電子吸引性基であるものは特に好ましい。

そして、Z³及びZ⁴のハメット置換基定数 σ_p 値の和が 0.70 以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、最も好ましい。

【0058】

なお、前記一般式 (V) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料は、置換基を変更することによりマゼンタ染料として用いることもできるが、シアン染料として用いるのが好ましい。

【0059】

ここで、本明細書で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。

ハメット則とは、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるため、1935年に L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。

ハメット則に求められた置換基定数には、 σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年 (McGraw-Hill) や、「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年 (南光堂) に詳しい。

【0060】

なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であっても、ハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。

また、本発明の前記一般式 (I) ～前記一般式 (V) の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。従って、本発明においては、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0061】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル基）等が挙げられる。

【0062】

ハメット σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、前記に加え、アシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、*n*-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）等が挙げられる。

【0063】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N,N*-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、及び複素環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル）等が挙げられる。

【0064】

σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0065】

本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン染料の内、シアン染料の例示化合物としては、特願2002-10361号に記載の化合物（C-1～C-9）

が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0066】

本発明に使用可能な染料としては、さらに特開 2001-181547 号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0067】

本発明の疎水性色素として使用するイエロー色素としては、下記一般式 (Y-I) で表される化合物 (染料) が好ましい。

【0068】

【化 13】



【0069】

前記一般式 (Y-I) において、A 及び B は各々独立に、置換されていてもよい複素環基を表す。前記複素環としては、5 員環又は 6 員環から構成された複素環が好ましく、単環構造であっても、2 つ以上の環が縮合した多環構造であってもよく、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましい。

【0070】

前記一般式 (Y-I) において、A で表される複素環としては、5-ピラズロン、ピラゾール、オキサズロン、イソオキサズロン、バルビツール酸、ピリドン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラズロピリドン、メルドラム酸及びこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。その中でも、5-ピラズロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、ピラズロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラズロトリアゾールが特に好ましい。

【0071】

前記一般式 (Y-I) において、B で表される複素環としては、ピリジン、ピ

ラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが好適に挙げられる。その中でも、ピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがより好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾールが特に好ましい。

【0072】

前記A及びBに置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げら

れる。

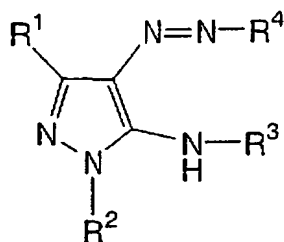
【0073】

前記一般式 (Y-I) で表される染料の中でも、下記一般式 (Y-II)、(Y-I II)、及び (Y-IV) で表される染料がより好ましい。

【0074】

【化14】

一般式 (Y-II)



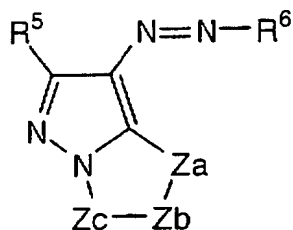
【0075】

前記一般式 (Y-II) において、 R^1 及び R^3 は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基又はイオン性親水性基を表す。 R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基又は複素環基を表す。 R^4 は複素環基を表す。

【0076】

【化15】

一般式 (Y-III)



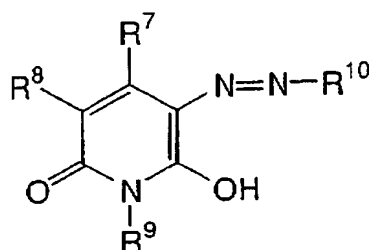
【0077】

前記一般式 (Y-III) において、 R^5 は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基又はイオン性親水性基を表す。 Z_a は $-N=$ 、 $-NH-$ 、又は $C(R^{11})=$ を表し、 Z_b 及び Z_c は各々独立して、 $-N=$ 、又は $C(R^{11})=$ を表し、前記 R^{11} は、水素原子又は非金属置換基を表す。 R^6 は複素環基を表す。

【0078】

【化16】

一般式 (Y-IV)



【0079】

前記一般式 (Y-IV) において、 R^7 及び R^9 は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、又はイオン性親水性基を表す。 R^8 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、又はイオン性親水性基を表す。 R^{10} は複素環基を表す。

【0080】

前記一般式 (Y-II)、(Y-III)、及び (Y-IV) における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が表す置換基について以下に詳述する。

【0081】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基及び無置換のアルキル基が含まれる。

前記アルキル基としては、炭素原子数が1～20のアルキル基が好ましく、前記置換基の例としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が挙げられる。

前記アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、及び4-スルホブチルが好適に挙げられる。

【0082】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基及び無置換のシクロアルキル基が含まれる。

前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましく、前記置換基の例としては、イオン性親水性基が挙げられる。

前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシルが好適に挙げられる。

【0083】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基及び無置換のアラルキル基が含まれる。

前記アラルキル基としては、炭素原子数が7～20のアラルキル基が好ましく、前記置換基の例にはイオン性親水性基が挙げられる。

前記アラルキル基としては、ベンジル、及び2-フェネチルが好適に挙げられる。

【0084】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、及びR⁹が表すアリール基には、置換基を有するアリール基及び無置換のアリール基が含まれる。

前記アリール基としては、炭素原子数が6～20のアリール基が好ましく、前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、及びイオン性親水性基が挙げられる。

前記アリール基の例としては、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル

、*o*-クロロフェニル、及び*m*-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルが好適に挙げられる。

【0085】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基及び無置換のアルキルチオ基が含まれる。

前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～20のアルキルチオ基が好ましく、前記置換基の例にはイオン性親水性基が挙げられる。

前記アルキルチオ基としては、メチルチオ及びエチルチオが好適に挙げられる。

【0086】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基及び無置換のアリールチオ基が含まれる。

前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6～20のアリールチオ基が好ましく、前記置換基の例としては、アルキル基、及びイオン性親水性基が挙げられる。

前記アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基及び*p*-トリルチオが好適に挙げられる。

【0087】

R²で表される複素環基は、5員又は6員の複素環が好ましく、それらはさらに縮環していてもよい。複素環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。前記複素環はさらに置換されていてもよく、該置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが好適に挙げられる。好ましい複素環としては、6員の含窒素芳香族複素環が挙げられ、その中でも、トリアジン、ピリミジン、フタラジンが特に好ましい。

【0088】

R⁸が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子が好適に挙げられる。

R¹、R³、R⁵、及びR⁸が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ

基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。

前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましく、前記置換基の例としては、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ、及び3-カルボキシプロポキシが好適に挙げられる。

【0089】

R⁸が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。

前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましく、前記置換基の例には、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。

前記アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ、p-メトキシフェノキシ及びo-メトキシフェノキシが好適に挙げられる。

R⁸が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基及び無置換のアシルアミノ基が含まれる。

前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましく、前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アシルアミノ基としては、例えば、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド及び3、5-ジスルホベンズアミドが好適に挙げられる。

【0090】

R⁸が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基及び無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。

前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。

前記スルホニルアミノ基としては、例えば、メチルスルホニルアミノ、及びエチルスルホニルアミノが好適に挙げられる。

【0091】

R⁸が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。

前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましく、前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、エトキシカルボニルアミノが好適に挙げられる。

【0092】

R⁸が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。

前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましく、前記置換基の例としては、アルキル基及びアリール基が含まれる。

前記ウレイド基としては、例えば、3-メチルウレイド、3、3-ジメチルウレイド及び3-フェニルウレイドが好適に挙げられる。

【0093】

R⁷、R⁸、R⁹が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。

前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましく、前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル及びエトキシカルボニルが好適に挙げられる。

【0094】

R²、R⁷、R⁸、及びR⁹が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。

前記カルバモイル基としては、例えば、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が好適に挙げられる。

R⁸が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。

。

前記スルファモイル基としては、例えば、ジメチルスルファモイル基及びジー(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が好適に挙げられる。

【0095】

R⁸が表すスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル及びフェニルスルホニルが好適に挙げられる。

R²、R⁸が表すアシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1~20のアシル基が好ましく、前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記アシル基としては、アセチル及びベンゾイルが好適に挙げられる。

【0096】

R⁸が表すアミノ基には、置換基を有するアミノ基及び無置換のアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基、複素環基が含まれる。

前記アミノ基としては、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ及び2-クロロアニリノが好適に挙げられる。

【0097】

R⁴、R⁶、R¹⁰で表される複素環基は、前記一般式(Y-I)のBで表される置換されていてもよい複素環基と同じであり、好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も前記と同様である。

置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1~12のアルキル基、アリール基、アルキル又はアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、及びアシルアミノ基等が挙げられ、前記アルキル基及びアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。

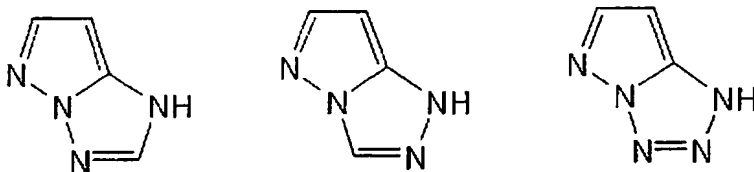
【0098】

前記一般式(Y-III)において、Z^aは-N=、-NH-、又はC(R¹¹)=を表す。Z^b及びZ^cは、各々独立して、-N=又はC(R¹¹)=を表す。R¹¹は、水素原子又は非金属置換基を表す。R¹¹が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又はイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R¹が表

す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式 (Y-III) に含まれる 2 つの 5 員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

【0099】

【化17】



【0100】

上記で説明した各置換基が、さらに置換基を有していてもよい場合の置換基の例としては、前記一般式 (Y-I) の複素環 A 及び B に置換してもよい置換基を挙げることができる。

【0101】

前記一般式 (Y-I) で表される染料の具体例としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 (Y-101~Y-155) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、特開平 2-24191 号、特開 2001-279145 号公報を参考にして合成できる。

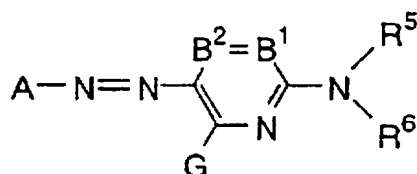
【0102】

更に、本発明の疎水性色素として好適に使用される油溶性色素としては、下記一般式 (M-I) で表される化合物 (以下、「アゾ染料」と称する場合がある。) が好ましい。以下に、本発明の一般式 (M-I) で表される化合物について説明する。

【0103】

【化18】

一般式 (M-I)



【0104】

前記一般式 (M-I) において、Aは、5員複素環ジアゾ成分 (A-NH₂) の残基を表す。

B¹及びB²は、B¹が=C R¹-を表しB²が-C R²=を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が=C R¹-又は-C R²=を表す。

R⁵, R⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。

G, R¹, R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルアリールスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。

また、R¹とR⁵、又はR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成してもよい。

【0105】

本発明の前記一般式 (M-I) で表される化合物について詳細に説明する。

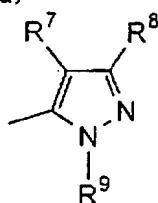
前記一般式 (M-I) において、A は、5 員複素環ジアゾ成分 (A-NH₂) の残基を表す。該 5 員複素環のヘテロ原子の例としては、N、O、及び S を挙げることができる。好しくは含窒素 5 員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。

A の好ましい複素環の例としては、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は、更に置換基を有していてもよい。中でも、下記一般式 (M-a) から (M-f) で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

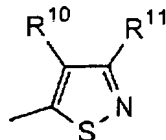
【0106】

【化19】

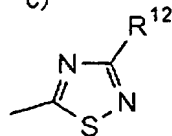
(M-a)



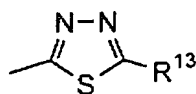
(M-b)



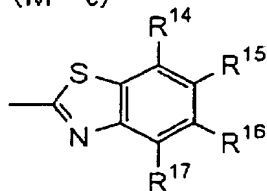
(M-c)



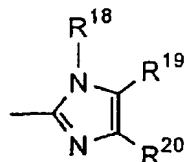
(M-d)



(M-e)



(M-f)



【0107】

前記一般式 (M-a) ~ (M-f) の R⁷ ~ R²⁰ は、後に説明する置換基 G、R¹ 及び R² と同じ置換基を表す。

前記一般式 (M-a) ~ (M-f) のうち、好ましいのは一般式 (M-a) 及び (M-b) で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式 (M-a) で表されるピラゾール環である。

B¹及びB²は、B¹が=C R¹-を表しB²が-C R²=を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が=C R¹-又は-C R²=を表すが、B¹が=C R¹-を表しB²が-C R²=を表すものがより好ましい。

R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、又はスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。R⁵及びR⁶で表される好ましい置換基には、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリアルスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリアル基、又は複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし、R⁵、R⁶が同時に水素原子であることはない。

【0108】

G、R¹及びR²は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルキル基若しくはアリアル基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0109】

Gで表される好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基、アリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基若しくはアリール基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、又はアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0110】

R^1 及び R^2 で表される好ましい置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基及びシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。

R^1 と R^5 、又は、 R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。

A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、前記G、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げることができる。

【0111】

以下、G、 R^1 及び R^2 で表される置換基について詳しく説明する。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、及び置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分はフェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基

、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリル基を挙げることができる。

【0112】

本明細書において、芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6～16がさらに好ましい。

芳香族基の例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基及びm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基が含まれる。

複素環基には、置換基を有する複素環基及び無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環、又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員又は6員環の複素環基が好ましい。置換基の例としては、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、及びイオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例としては、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、及び2-フリル基が含まれる。

【0113】

前記アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の例としては、各々、メタンスルホニル基及びフェニルスルホニル基を挙げることができる。

前記アルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基の例としては、各々、メタンスルフィニル基及びフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0114】

前記アシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例としては、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

【0115】

前記アミノ基には、アルキル基、アリール基、及び複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基、及び複素環基は、さらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が挙げられる。

前記アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基及び2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0116】

前記アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例としては、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0117】

前記アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例としては、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基及びo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0118】

前記アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例としては、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニ

ルアセチルアミノ及び3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0119】

前記ウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基及びアリール基が含まれる。ウレイド基の例としては、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0120】

前記スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例としては、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0121】

前記アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例としては、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0122】

前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の例としては、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、及び3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0123】

前記カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例としては、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0124】

前記スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例としては、ジメチルスルファモイル基及びジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0125】

前記アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

【0126】

前記アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例としては、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0127】

前記カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例としては、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0128】

前記アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好

ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例としては、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0129】

前記アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例としては、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0130】

前記アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と、無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1～12のものが好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例としては、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

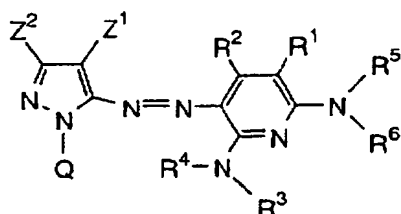
【0131】

本発明において、特に好ましいアゾ染料は、下記一般式(M-II)で表される化合物である。

【0132】

【化20】

一般式 (M-II)



【0133】

前記一般式 (M-II) において、 Z^1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20

以上の電子求引性基を表す。 Z^1 は σ_p 値が0.30～1.0の電子求引性基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子求引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2～12のアシル基、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数1～12のカルバモイル基及び炭素数1～12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0134】

R^1 、 R^2 、 R^5 、及び R^6 は、前記一般式(M-I)の場合と同義である。

R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。その中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が、特に好ましい。

Z^2 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。

Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。その中でも、Qは5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。この5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも、特に、芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子及び炭素原子が挙げられる。5～8員環の具体例としては、例えば、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環、及びチアン環等が挙げらる。

【0135】

前記一般式 (M-II) で説明した各基は、更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、前記一般式 (M-I) で説明した置換基、G、 R^1 及び R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0136】

ここで、置換基 Z^1 に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。

ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年 (McGraw-Hill) や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年 (南光堂) に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合に、その範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式 (M-I) 及び (M-II) の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0137】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子求引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基 [例えば、メタンスルホニル基、アリールスルホニル基 (例えば、ベンゼンスルホニル基)] を例として挙げることができる。

ハメット σ_p 値が0.45以上の電子求引性基としては、上記に加えアシル基 (例えば、アセチル基)、アルコキシカルボニル基 (例えば、ドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基 (例えば、m-クロロフェノキシカル

ルボニル基)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル基)、アリールスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル基、*N,N*-ジメチルスルファモイル基)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル基)を挙げることができる。

【0138】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子求引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル基、*N,N*-ジブチルカルバモイル基)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ基)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ基)、スルホニルオキシ基(例えば、メチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ基)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子求引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル基、ペンタクロロフェニル基)、及び複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル基)を挙げることができる。

σ_p 値が0.20以上の電子求引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0139】

前記一般式(M-I)で表される化合物として、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

(イ) R^5 及び R^6 は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 及び R^6 が共に水素原子であることはない。

(ロ) Gは、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アミド基である。

(ハ) Aは、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チ

アジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

(二) B^1 及び B^2 は、各々 $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ であり、そしてこれら R^1 、 R^2 は、各々、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基である。

【0140】

なお、一般式 (M-I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0141】

前記一般式 (M-I) で表される化合物の例示化合物としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 ($a-1 \sim a-27$ 、 $b-1 \sim b-6$ 、 $c-1 \sim c-3$ 、 $d-1 \sim d-4$ 、 $e-1 \sim e-4$) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

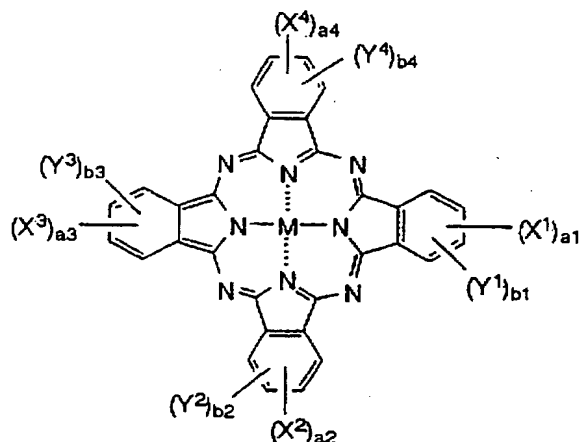
【0142】

本発明における油溶性色素としては、下記一般式 (C-I) で表される化合物 (以下、「フタロシアニン染料」と称する場合がある) を用いることが好ましい。以下に、一般式 (C-I) で表される化合物について説明する。

【0143】

【化 21】

一般式 (C-I)



【0144】

前記一般式 (C-I) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $-S$
 $O-Z^1$ 、 $-SO_2-Z^1$ 、又は $-SO_2NR^{21}R^{22}$ を表す。

【0145】

Z^1 は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアル
 キル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル
 基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し
 、特に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置
 換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換ア
 リール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0146】

R^{21} 及び R^{22} は各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置
 換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置
 換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若し
 くは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル
 基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ま
 しく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基

が最も好ましい。ただし R^{21} 及び R^{22} の両方が水素原子であることはない。

【0147】

R^{21} 、 R^{22} 及び Z^1 が表す、置換又は無置換のアルキル基は、炭素原子数が 1 ～ 30 のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0148】

R^{21} 、 R^{22} 及び Z^1 が表す、置換基を有するシクロアルキル基又は無置換のシクロアルキル基は、炭素原子数が 5 ～ 30 のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0149】

R^{21} 、 R^{22} 及び Z^1 が表す、置換基を有するアルケニル基又は無置換のアルケニル基は、炭素原子数が 2 ～ 30 のアルケニル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0150】

R^{21} 、 R^{22} 及び Z^1 が表す、置換基を有するアラルキル基又は無置換のアラルキル基は、炭素原子数が 7 ～ 30 のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0151】

R^{21} 、 R^{22} 及び Z^1 が表すアリール基の置換基としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シア

ノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が挙げられ、中でもヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が更に好ましい。

【0152】

R²¹、R²²及びZ¹が表すヘテロ環基としては、5員又は6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であってもよい。

以下に、R²¹、R²²及びZ¹で表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。

ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。この中でも、芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。これらは置換基を有していてもよい。

【0153】

Y¹、Y²、Y³及びY⁴は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、又はスルホ基を表し、各々は、さらに置換基を有していてもよい。

【0154】

これらの中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0155】

Z¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0156】

ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～30の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素数7～30のアラルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30の直鎖又は分岐鎖アルキニル基、炭素数3～30の直鎖又は分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～30の直鎖又は分岐鎖シクロアルケニル基で、詳しくは（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2,4-ジ-*t*-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-

ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホンエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタル

イミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリアルオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、及び4級アンモニウム基)等が挙げられる。

【0157】

$a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、各々、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表し、 $a^1 \sim a^4$ は各々独立に0~4の整数を表し、 $b^1 \sim b^4$ は各々独立に0~4の整数を表す。ただし、 $a^1 \sim a^4$ の総和は2以上である。ここで、 $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ が2以上の整数を表すとき、複数の $X^1 \sim X^4$ 及び $Y^1 \sim Y^4$ は各々同一でも異なってもよい。

【0158】

a^1 、 b^1 は、 $a^1 + b^1 = 4$ の関係を満たす各々独立の0~4の整数を表し、特に好ましいのは、 a^1 が1又は2を表し、 b^1 が3又は2を表す組み合わせであり、その中でも a^1 が1を表し、 b^1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0159】

a^2 、 b^2 は、 $a^2 + b^2 = 4$ の関係を満たす各々独立の0~4の整数を表し、特に好ましいのは、 a^2 が1又は2を表し、 b^2 が3又は2を表す組み合わせであり、その中でも a^2 が1を表し、 b^2 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0160】

a^3 、 b^3 は、 $a^3 + b^3 = 4$ の関係を満たす各々独立の0~4の整数を表し、特に好ましいのは、 a^3 が1又は2を表し、 b^3 が3又は2を表す組み合わせであり、その中でも a^3 が1を表し、 b^3 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0161】

a^4 、 b^4 は、 $a^4 + b^4 = 4$ の関係を満たす各々独立の0~4の整数を表し、特に好ましいのは、 a^4 が1又は2を表し、 b^4 が3又は2を表す組み合わせであり

、その中でも a^4 が 1 を表し、 b^4 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0162】

M は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表す。

M として好ましいものは、水素原子、金属原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO 等が挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂ 等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl 等が挙げられる。これらの中でも特に、Cu、Ni、Zn、Al 等が好ましく、Cu が最も好ましい。

【0163】

また、L (2 価の連結基) を介して Pc (フタロシアニン環) が 2 量体 (例えば、Pc-M-L-M-Pc) 又は 3 量体を形成してもよく、その場合の M は、各々、同一であっても異なるものであってもよい。

【0164】

L で表される 2 価の連結基は、オキシ基 (—O—)、チオ基 (—S—)、カルボニル基 (—CO—)、スルホニル基 (—SO₂—)、イミノ基 (—NH—)、又はメチレン基 (—CH₂—) が好ましい。

【0165】

前記一般式 (C—I) で表される化合物として、特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

【0166】

X¹~X⁴ としては、各々独立に、—SO₂—Z¹ 又は —SO₂NR²¹R²² が特に好ましい。

【0167】

Z¹ は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換

のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0168】

R²¹及びR²²は各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0169】

Y¹～Y⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0170】

a¹～a⁴は、各々独立に、1又は2であることが好ましく、特に1であることが好ましい。b¹～b⁴は、各々独立に、3又は2であることが好ましく、特に3であることが好ましい。

【0171】

Mは、水素原子、金属元素又はその酸化物、水酸化物若しくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

【0172】

前記一般式(C-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

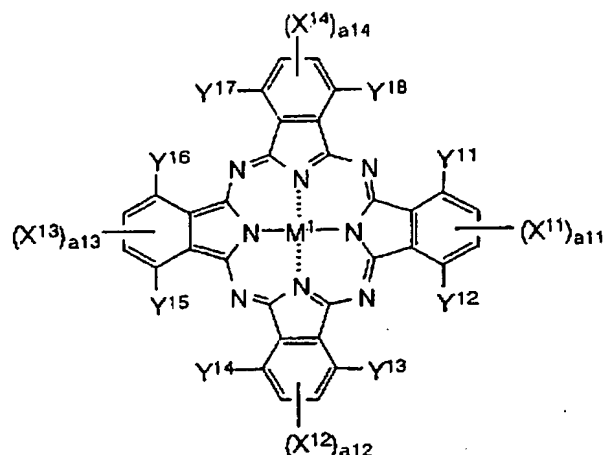
【0173】

前記一般式(C-I)で表される化合物の中でも、下記一般式(C-II)で表される構造の化合物がより好ましい。

【0174】

【化22】

一般式 C-I



【0175】

前記一般式 (C-II) において、 $X^{11} \sim X^{14}$ 、 $Y^{11} \sim Y^{18}$ は、前記一般式 (C-I) 中の $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ と各々同義であり、好ましい例も同様である。また、 M^1 は、前記一般式 (C-I) 中の M と同義であり、好ましい例も同様である。

【0176】

具体的には、前記一般式 (C-II) 中、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 及び X^{14} は、各々独立に、 $-SO-Z^{11}$ 、 $-SO_2-Z^{11}$ 、又は $-SO_2NR^{23}R^{24}$ を表す。

Z^{11} は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。

R^{23} は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、 R^{24} は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換の

換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。

Y¹¹、Y¹²、Y¹³、Y¹⁴、Y¹⁵、Y¹⁶、Y¹⁷及びY¹⁸は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、又はスルホ基を表し、各々の基は、さらに置換基を有していてもよい。

a¹¹～a¹⁴は各々X¹¹～X¹⁴の置換基数を表し、各々独立に、0～2の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。なお、a¹¹～a¹⁴が2を表すとき、2つのX¹¹～X¹⁴は各々同一でも異なってもよい。

M¹は水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物である。

【0177】

前記一般式(C-II)中、好ましくはa¹¹～a¹⁴は、 $4 \leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 8$ の範囲である各々独立の1又は2の整数を表し、特に好ましいのは、 $4 \leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは、a¹¹=a¹²=a¹³=a¹⁴=1のときである。

【0178】

一般式(C-II)で表される化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0179】

X¹¹～X¹⁴としては、各々独立に-SO₂-Z¹¹又は-SO₂NR²³R²⁴が特に

好ましい。

【0180】

Z¹¹は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0181】

R²³は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0182】

R²⁴は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0183】

Y¹¹～Y¹⁸は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0184】

a¹¹～a¹⁴は、各々独立に、1又は2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。

【0185】

M¹は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表し、特に、Cu、Ni、Zn、Alが好ましく、その中でもCuが最も好ましい。

【0186】

前記一般式 (C-II) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好まし

く、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0187】

前記一般式 (C-I) で表される化合物は、その合成法によって不可避免的に置換基 R_n ($n = 1 \sim 4$) 及び Y_q ($q = 1 \sim 4$) の導入位置及び導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、これら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明は、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。

【0188】

本発明においては、前記一般式 (C-I) 及び (C-II) で表される化合物であるフタロシアニン系色素類縁体混合物を、置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0189】

(1) β -位置換型: (2 及び/又は 3 位、6 及び/又は 7 位、10 及び/又は 11 位、14 及び/又は 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0190】

(2) α -位置換型: (1 及び/又は 4 位、5 及び/又は 8 位、9 及び/又は 12 位、13 及び/又は 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0191】

(3) α , β -位混合置換型: (1 ~ 16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0192】

本明細書中において、構造が異なる (特に、置換位置) フタロシアニン系染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α , β -位混合置換型を使用する。

【0193】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever 共著、VCH 発行 'Phthalo

cyanines-Properties and Applications

(P. 1~54)等に記載、引用若しくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0194】

本発明の一般式 (C-I) で表される化合物は、WO00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号の各公報などに記載されているように、例えば、無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、ヘテロ環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α 、 β -位混合置換型混合物として得られる。

【0195】

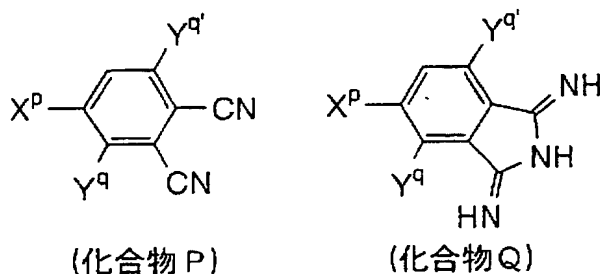
前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を多くフタロシアニン核に導入すると、酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0196】

それに対して、本発明の一般式 (C-II) で表される化合物は、例えば、下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物P) 及び/又はジイミノイソインドリン誘導体 (化合物Q) を下記一般式 (C-III) で表される金属誘導体と反応させて得られる化合物から誘導できる。

【0197】

【化 2 3】

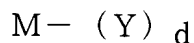


【0198】

化合物 P、Q 中、 p は、11～14 を表し、 q 及び q' は、各々独立に、11～18 を表す。

【0199】

一般式 (C-III)



前記一般式 (C-III) において、 M は、前記一般式 (C-I) 及び (C-II) で表される化合物における M と同義であり、 Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの 1 価又は 2 価の配位子を表し、 d は 1～4 の整数を表す。

【0200】

即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に、本発明のように酸化電位を高くするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記合成法は一般式 (C-I) で表される化合物の合成法と比較して極めて優れている。

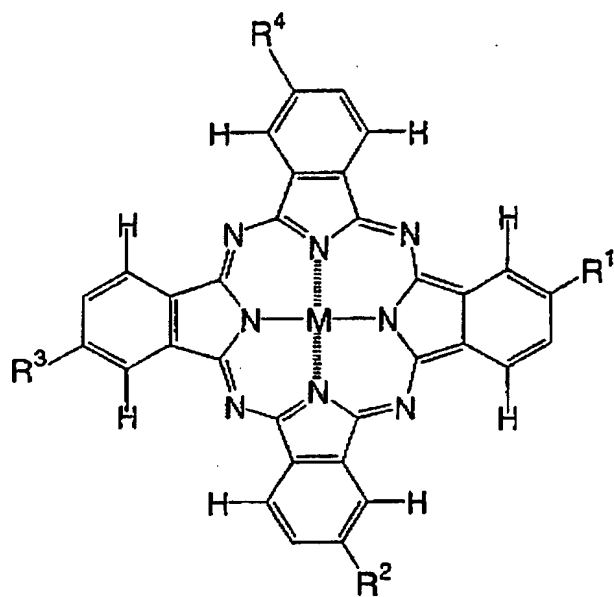
【0201】

かくして得られる前記一般式 (C-II) で表される化合物は、通常、 X^p の各置換位置における異性体である下記一般式 (C-II-1)～(C-II-4) で表される化合物の混合物、即ち β -位置換型 (2 及び／又は 3 位、6 及び／又は 7 位、10 及び／又は 11 位、14 及び／又は 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料) となっている。

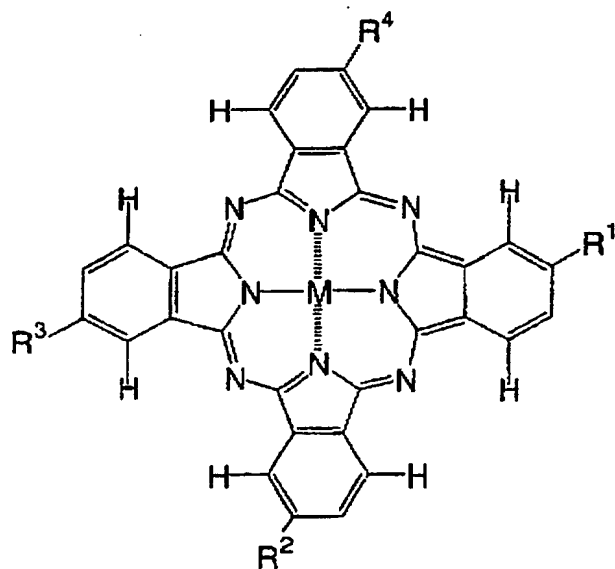
【0202】

【化 2 4】

一般式 (C-11-1)



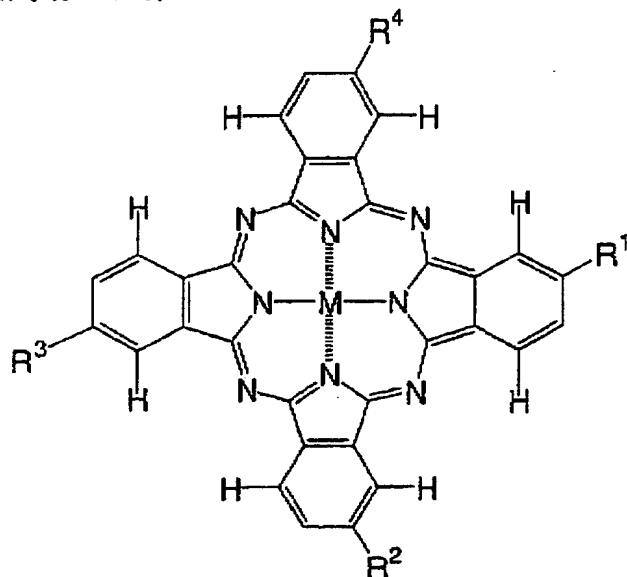
一般式 (C-11-2)



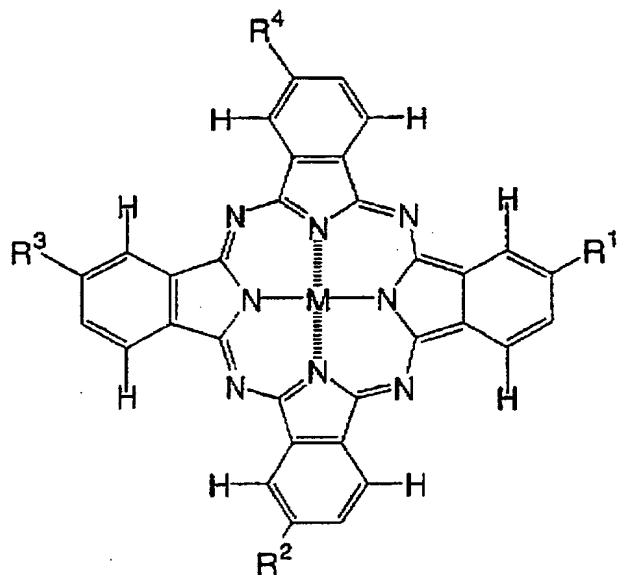
【0203】

【化 25】

一般式 (C-11-3)



一般式 (C-11-4)



【0204】

前記一般式 (C-II-1) ~ (C-II-4) において、 $R^1 \sim R^4$ は、前記一般式 (C-II) における (X11) a11 ~ (X14) a14 と同義である。

【0205】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が 1.0 V (vs SCE)

よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出されている。
中でも α 、 β 一位混合置換型よりは β 一位置換型の方が、色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にある。

【0206】

前記一般式 (C-I) 又は (C-II) で表される化合物の例示化合物としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 (C-101~C-120) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0207】

前記一般式 (C-I) で表される化合物は、前述した特許に従えば合成することが可能である。また、一般式 (C-II) で表される化合物は、特開 2000-292645 号、同 2001-237090 号、同 2001-243524 号、同 2001-280387 号の各明細書に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0208】

本発明に使用される油溶性色素のインク組成物における含有量としては、インク組成物に対して 0.05~50 質量%が好ましく、0.1~10 質量%がより好ましい。

【0209】

(疎水性ポリマー)

次に、本発明に用いられる疎水性ポリマーについて説明する。

本発明の着色微粒子分散物及びインク組成物に含有される着色微粒子は、少なくとも 1 種の疎水性色素と、少なくとも 1 種の疎水性ポリマーとを含有する。

前記着色微粒子を構成する成分の一つである、疎水性ポリマーの構造としては、重縮合で得られるポリマーでも、ビニルモノマーから得られるポリマーでもよい。

【0210】

本発明に係る疎水性ポリマーとしては、下記に具体例として示したモノマー群から選ばれる任意のモノマーの単独重合体を用いてもよく、任意のモノマーを自

由に組み合わせた共重合体を用いてもよい。

また、使用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合法で重合可能なものであれば、任意のものが使用可能である。

【0211】

前記重縮合で得られるポリマーとしては、ポリエステル系ポリマーが好ましく、例えば、多価カルボン酸類と多価アルコール類から構成され、単独あるいは二種類以上のモノマーを組み合わせて重合させた樹脂等が挙げられる。

【0212】

前記多価カルボン酸類としては、特に限定されるものではないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタルレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等で示される芳香族多価カルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、これらは金属塩、アンモニウム塩等としても使用できる。

【0213】

多価アルコール類としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメ

タノール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、ビスフェノール A、ラクトン系ポリエステル、ポリオール類等で示される脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等が挙げられる。

また、前記多価カルボン酸類と前記多価アルコール類との単独、あるいは二種類以上組み合わせて重合させたポリエステル樹脂は、通常知られている末端封止可能な化合物を用いて、高分子鎖の末端の極性基を封止したものを使用することもできる。

【0214】

前記ビニルモノマーから得られるポリマーとしては、下記に具体例として示したモノマー群から選ばれる任意のモノマーの単独重合体でもよく、任意のモノマーを自由に組み合わせた共重合体でもよい。

使用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合法で重合可能なものであれば、任意の物が使用可能である。

また、以下にモノマーの具体例を挙げるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0215】

前記モノマー群としては、例えば、オレフィン類、 α , β -不飽和カルボン酸及びその塩類、 α , β -不飽和カルボン酸の誘導体、 α , β -不飽和カルボン酸のアミド類、スチレン及びその誘導体、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、その他の重合性単量体などが挙げられる。

【0216】

前記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、ブタジエン、ペンタジエン、イソプレン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 2, 5-トリビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0217】

前記 α , β -不飽和カルボン酸及びその塩類としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなどが挙げられる。

【0218】

前記 α , β -不飽和カルボン酸の誘導体としては、アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-ドデシルアクリレート等）、置換アルキルアクリレート（例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、アリルアクリレート等）、アルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-ドデシルメタクリレート等）、置換アルキルメタクリレート〔例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、 ω -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数=2~100のもの）、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数=2~100のもの）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数=2~100のもの）、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート等〕、不飽和ジカルボン酸の誘導体（例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等）、多官能エステル類（例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントトラメタクリレート等）などが挙げられる。

【0219】

前記 α , β -不飽和カルボン酸のアミド類としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-tertブチルアクリルアミド、N-tertオクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジンなどが挙げられる。

【0220】

前記スチレン及びその誘導体としては、スチレン、ビニルトルエン、p-tertブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなどが挙げられる。

【0221】

前記ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

前記ビニルエステル類としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニルなどが挙げられる。

その他の重合性単量体としては、N-ビニルピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリン、ジビニルスルホンなどが挙げられる。

【0222】

前記モノマーを組み合わせた共重合により合成される、本発明の疎水性ポリマーの中でも、主成分がアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、ビニルエステル、ビニルエーテル、オレフィン等の単独重合体、又は共重合体からなるものが好ましく選択される。

【0223】

以下に、本発明の好ましい疎水性ポリマーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。ここで、各モノマーの組成比を示す数値は質量百分率を表す。

- (P-1) ポリ (N-tert-ブチルアクリルアミド)
- (P-2) ポリ (シクロヘキシルメタクリレート)
- (P-3) ポリ (n-ブチルアクリレート)
- (P-4) ポリ (メチルメタクリレート)
- (P-5) ポリ (エチルメタクリレート)
- (P-6) ポリ (N-シクロヘキシルアミド)
- (P-7) ポリ (N-sec-ブチルアクリルアミド)
- (P-8) ポリ (N、N-ジ-n-プロピルアクリルアミド)
- (P-9) N-tert-ブチルアクリルアミド/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体 (80/20)
- (P-10) メチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (98/2)
- (P-11) メチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート共重合体 (91/5/4)
- (P-12) ブチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート共重合体 (90/6/4)
- (P-13) ブチルアクリレート/スチレン/メタクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体 (55/29/11/5)
- (P-14) ブチルアクリレート/スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体 (85/10/5)
- (P-15) ポリスチレン
- (P-16) ポリ (4-アセトキシスチレン)

(P-17) スチレン／メチルメタクリレート／アクリル酸ナトリウム塩共重合体 (45／50／5)

(P-18) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール／エチルアクリレート／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体 (74／23／3)

(P-19) N-tert-ブチルアクリルアミド／3-アクリルアミド-3-メチルブタン酸共重合体 (99／1)

【0224】

(P-20) N-tert-ブチルアクリルアミド／メチルアクリレート共重合体 (50／50)

(P-21) メチルメタクリレート／メチルアクリレート共重合体 (50／50)

(P-22) N-tert-ブチルアクリルアミド／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体 (99／1)

(P-23) N-tert-ブチルアクリルアミド／n-ブチルアクリレート共重合体 (50／50)

(P-24) スチレン／ブタジエン／アクリル酸共重合体 (85／12／3)

(P-25) スチレン／ブタジエン共重合体 (90／10)

(P-26) アクリル酸エチル／スチレン／ブタジエン共重合体 (40／50／10)

(P-27) スチレン／メチルメタクリレート共重合体 (80／20)

(P-28) エチルアクリレート／スチレン／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム共重合体 (55／40／5)

(P-29) n-ブチルアクリレート／スチレン共重合体 (40／60)

(P-30) n-ブチルアクリレート／t-ブチルアクリレート／アクリル酸共重合体 (47／50／3)

(P-31) 2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン共重合体 (50／50)

(P-32) ポリ n-ブチルメタクリレート

- (P-33) n-ブチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 (90/10)
- (P-34) 2-エチルヘキシルメタクリレート／スチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体 (40/40/18/2)
- (P-35) n-ドデシルメタクリレート／メチルメタクリレート／スチレン／スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体 (45/25/25/5)
- (P-36) ベンジルメタクリレート／メチルアクリレート共重合体 (80/20)
- (P-37) スチレン／n-ブチルアクリレート／アリルメタクリレート共重合体 (40/30/30)
- (P-38) 2-エチルヘキシルメタクリレート／スチレン／アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 (30/35/30/5)
- (P-39) 酢酸ビニル (単独重合体)
- (P-40) t-ブチルアクリルアミド／n-ブチルアクリレート／2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (45/45/10)
- (P-41) メチルアクリレート／2-アセトアセトキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体 (80/17/3)
- (P-42) t-ブチルアクリルアミド／n-ブチルアクリレート共重合体 (50/50)

【0225】

前記疎水性ポリマーは、1種単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0226】

前記疎水性ポリマーを重合により得る際に用いられる重合開始剤としては、アゾビス化合物、パーオキシド、ヒドロパーオキシド、レドックス触媒などが挙げられ、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、t-ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキシド、イソプロピルパーカーボネート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビスシアノ

吉草酸のナトリウム塩、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) ハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス [2- (5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 塩酸塩、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [1, 1'-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド} 等のアゾ化合物などが好ましく、その中でも、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムがより好ましい。

【0227】

ここでは、前記疎水性ポリマーを乳化重合により合成する場合について説明する。

本発明において、前記疎水性ポリマーは、乳化重合法により合成することができるが、その際用いる乳化剤としては、アニオン性、カチオン性、両性、ノニオン性の界面活性剤の他、水溶性ポリマー等が挙げられる。その具体例としては、例えば、ラウリン酸ソーダ、ドデシル硫酸ナトリウム、1-オクトキシカルボニルメチル-1-オクトキシカルボニルメタンスルホン酸ナトリウム、ラウリルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-2-エチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリビニルアルコール、特公昭53-6190号公報に記載の乳化剤、水溶性ポリマー等が挙げられる。

【0228】

本発明に係る疎水性ポリマーを乳化重合により合成する場合においては、その目的に応じて、重合開始剤、濃度、重合温度、反応時間などを幅広く、かつ容易に変更できる。また、乳化重合反応は、モノマー、界面活性剤、水性媒体を、予め反応容器に全量入れておき、開始剤を投入して行ってもよく、必要に応じてモノマー、開始剤溶液のいずれか、もしくはその両者の一部あるいは全量を滴下しながら行ってもよい。

【0229】

本発明の疎水性ポリマーラテックスは、通常の乳化重合法の手法を用いることにより、容易に合成可能である。一般的な乳化重合の方法については次の成書に

詳しい。「合成樹脂エマルジョン」（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行、1978）、「合成ラテックスの応用」（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行、1993）、「合成ラテックスの化学」（室井宗一著、高分子刊行会発行、1970）。

その他、所謂溶液重合や塊状重合によっても、乳化重合と同様に本発明の疎水性ポリマーを合成することができる。

【0230】

本発明の着色微粒子の調製に用いられる疎水性ポリマーの使用量としては、着色微粒子において共存する色素に対して、10～500質量%が好ましく、20～300質量%がより好ましい。

【0231】

（高沸点有機溶媒）

次に、本発明に用いられる高沸点有機溶媒について説明する。

本発明の着色微粒子分散物は、少なくとも1種の疎水性色素と、少なくとも1種の疎水性ポリマーと、少なくとも1種の高沸点有機溶媒とを含有し、必要に応じて、沸点が200℃以下であり、且つ水への溶解度が25g以下である補助溶媒を含む溶液、及び水性媒体を混合して乳化分散させた後に、補助溶媒を使用した場合には該補助溶媒を除去して、調製することができる。

前記着色微粒子の調製において、前記高沸点有機溶媒は、色相に優れた安定な着色微粒子を形成するのに必須の成分である。

本発明において、前記高沸点有機溶媒とは、沸点が200℃以上で、融点が80℃以下の有機溶媒であり、特に、25℃における水の溶解度が4g以下であるものが好ましい。該水の溶解度（25℃）が4gを越えると、インク組成物を構成する着色微粒子において、経時での粒子径の粗大化や凝集等が起こり易くなり、インクの吐出性に重大な悪作用を及ぼすことがある。該水の溶解度としては、4g以下が好ましく、3g以下がより好ましく、2g以下が更に好ましく、特に1g以下が好ましい。

【0232】

本明細書において、「水の溶解度」とは、25℃における高沸点有機溶媒中の

水の飽和濃度であり、25℃での高沸点有機溶媒100gに溶解できる水の質量(g)を意味する。

【0233】

本発明に係る高沸点有機溶媒の使用量としては、着色微粒子の共存する色素に対して、5～200質量%が好ましく、10～100質量%がより好ましい。

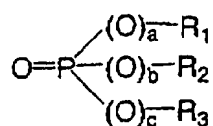
【0234】

本発明において、前記高沸点有機溶媒としては、下記式〔S-1〕から〔S-9〕で表される化合物が好ましい。

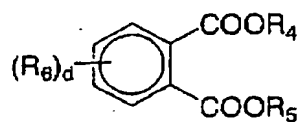
【0235】

【化 26】

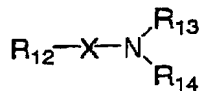
式〔S-1〕



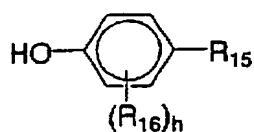
式〔S-2〕

式〔S-3〕 $(\text{Ar}-\text{COO})_e-\text{R}_7$ 式〔S-4〕 $(\text{R}_8-\text{COO})_f-\text{R}_9$ 式〔S-5〕 $\text{R}_{10}-(\text{COO}-\text{R}_{11})_g$

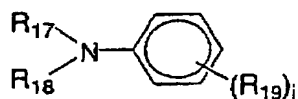
式〔S-6〕



式〔S-7〕



式〔S-8〕

式〔S-9〕 $\text{R}_{20}-\underset{\text{(O)}_j}{\overset{\text{||}}{\text{S}}}-\text{R}_{21}$

【0236】

前記式〔S-1〕において R_1 、 R_2 及び R_3 は各々独立に、脂肪族基又はアール基を表す。また、 a 、 b 、 c は、各々独立に0又は1を表す。

【0237】

式〔S-2〕において R_4 及び R_5 は各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表し、 R_6 は、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I 以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表し、 d は0～3の整数を表す。 d が複数のとき、複数の R_6 は同じでも異なっているもよい。

【0238】

式〔S-3〕において A_r はアリール基を表し、 e は1～6の整数を表し、 R_7 は e 個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0239】

式〔S-4〕において R_8 は脂肪族基を表し、 f は1～6の整数を表し、 R_9 は f 個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0240】

式〔S-5〕において g は2～6の整数を表し、 R_{10} は g 個の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表し、 R_{11} は脂肪族基又はアリール基を表す。

【0241】

式〔S-6〕において R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 X は $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。 R_{12} と R_{13} 又は R_{13} と R_{14} は互いに結合して環を形成しているもよい。

【0242】

式〔S-7〕において R_{15} は脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表し、 R_{16} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 h は0～3の整数を表す。 h が複数のとき、複数の R_{16} は同じでも異なっているもよい。

【0243】

式〔S-8〕において R_{17} 及び R_{18} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表し、 R_{19} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 i は0～4の整数を表す。 i が複数のとき、複数の R_{19} は同

じでも異なっているもよい。

【0244】

式〔S-9〕において R_{20} 及び R_{21} は、脂肪族基又はアリール基を表す。 j は1又は2を表す。

【0245】

式〔S-1〕～〔S-9〕において $R_1 \sim R_6$ 、 R_8 、 $R_{11} \sim R_{21}$ が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、脂肪族基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであつてもよく、また不飽和結合を含んでいても置換基を有していてもよい。置換基の例として、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等がある。

【0246】

式〔S-1〕～〔S-9〕において $R_1 \sim R_6$ 、 R_8 、 $R_{11} \sim R_{21}$ が環状脂肪族基、すなわちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、シクロアルキル基は3～8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等があり、架橋基の例としてメチレン、エチレン、イソプロピリデン等が挙げられる。

【0247】

式〔S-1〕～〔S-9〕において $R_1 \sim R_6$ 、 R_8 、 $R_{11} \sim R_{21}$ がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、アリール基はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0248】

式〔S-3〕、〔S-4〕、〔S-5〕において R_7 、 R_9 又は R_{10} が炭化水素基であるとき、炭化水素基は環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、ア

リール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基等がある。

【0249】

以下に、式〔S-1〕～〔S-9〕で表される高沸点有機溶媒の中でも、特に好ましい高沸点有機溶媒について述べる。

式〔S-1〕において R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立して、炭素原子数（以下C数と略す）1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）、又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キシリル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。a、b、cは各々独立に0又は1であり、より好ましくはa、b、cすべて1である。

【0250】

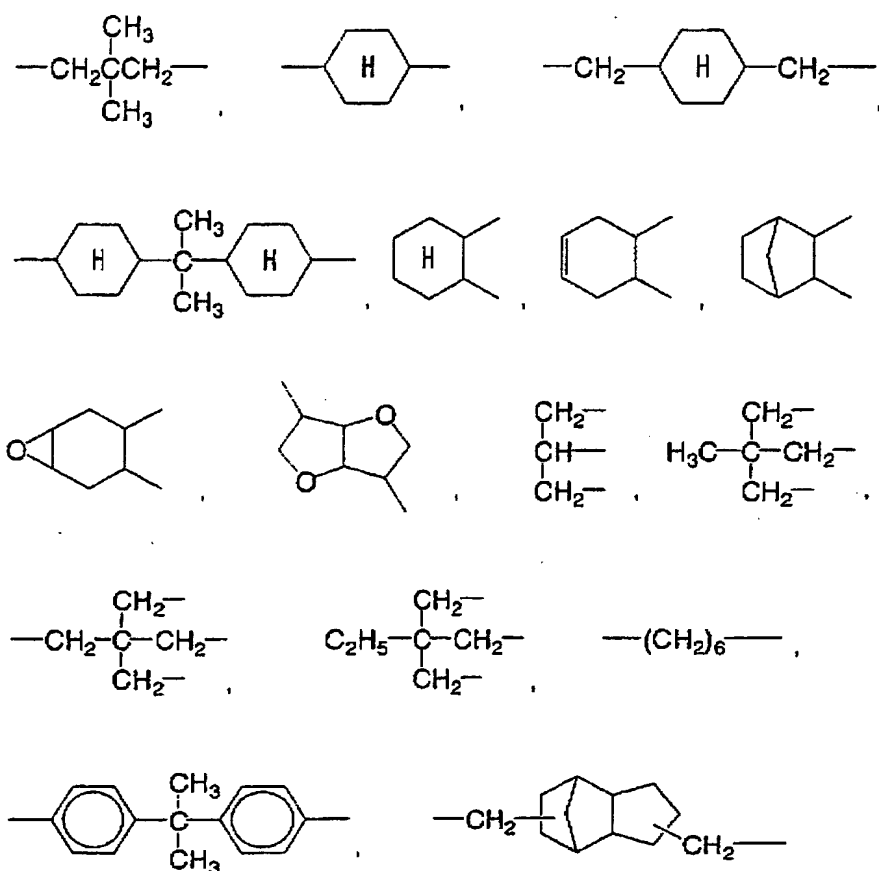
式〔S-2〕において R_4 及び R_5 はC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 R_1 について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、メンチル、ボルニル、1-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R_1 について挙げたアリール基、4-t-ブチルフェニル、4-t-オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ブチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ペンチルフェニル）であり、 R_6 はハロゲン原子（好ましくは塩素原子）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、t-ブチル、n-ドデシル）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、n-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ）又はC数2～19のアルコキシカルボニル基（

例えばメトキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル) 又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基であり、*d*は0又は1である。

【 0 2 5 1 】

式〔S-3〕においてArはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-n-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル）であり、eは1～4（好ましくは1～3）の整数であり、R7はe価のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基〔例えば前記R4について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-(CH_2)_2-$ 、

【化2 7】



【 0 2 5 2 】

又はe 個の炭素原子数4 ~ 24 (好ましくは4 ~ 18) のエーテル結合で互いに

結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

【化 28】



【0253】

である。

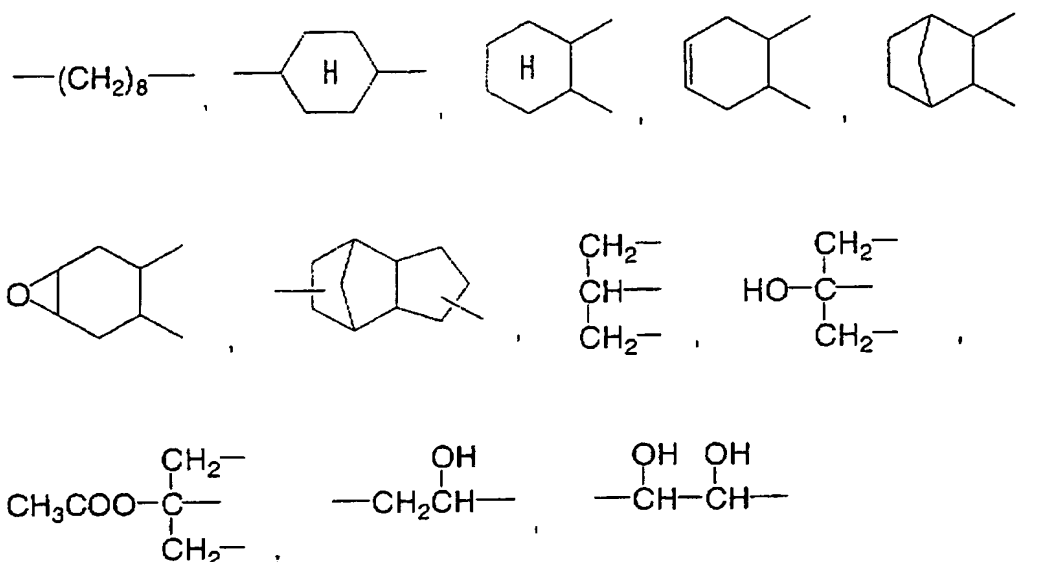
【0254】

式〔S-4〕において R_8 はC数1～24（好ましくは1～17）の脂肪族基（例えばメチル、 n -プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、 n -ウンデシル、ペンタデシル、8,9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、 f は1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 R_9 は f 価のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基又は c 価の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基（例えば前記 R_7 について挙げた基）である。

【0255】

式〔S-5〕において g は2～4（好ましくは2又は3）であり、 R_{10} は g 価の炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、

【化 29】



【0256】

であり、 R_{11} はC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R_4 について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0257】

式〔S-6〕において、 R_{12} は水素原子、C数1～24の脂肪族基（好ましくは3～20）〔例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシメチル、4-tert-オクチルフェノキシメチル、3-(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル〕又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 A_r について挙げたアリール基）であり、 R_{13} 及び R_{14} は、水素原子、C数1～24（好ましくは1～18）の脂肪族基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル）又はC数6～18（好ましくは6～15）のアリール基（例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル）である。 R_{13} と R_{14} とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成し

てもよく、 R_{12} と R_{13} とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。 X は $-CO-$ 又は $-SO_2-$ であり、好ましくは X は $-CO-$ である。

【0258】

式〔S-7〕において R_{15} はC数1～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばメチル、イソプロピル、 t -ブチル、 t -ペンチル、 t -ヘキシル、 t -オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、 t -ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、C数2～24（好ましくは5～17）のアルコキシカルボニル基（例えば n -ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、 n -ドデシルオキシカルボニル）C数1～24（好ましくは1～18）のアルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル、 n -ブチルスルホニル、 n -ドデシルスルホニル）、C数6～30（好ましくは6～24）のアリールスルホニル基（例えば p -トリルスルホニル、 p -ドデシルフェニルスルホニル、 p -ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、 p -トリル）又はシアノ基であり、 R_{16} はハロゲン原子（好ましくはC1）、C数1～24（好ましくは1～18）のアルキル基（例えば前記 R_{15} について挙げたアルキル基）、C数3～18（好ましくは5～17）のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、 p -トリル）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ、 n -ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、 n -ドデシルオキシ、 n -ヘキサデシルオキシ）又はC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、 p - t -ブチルフェノキシ、 p - t -オクチルフェノキシ、 m -ペンタデシルフェノキシ、 p -ドデシルオキシフェノキシ）であり、 h は1～2の整数である。

【0259】

式〔S-8〕において R_{17} 及び R_{18} は前記 R_{13} 及び R_{14} と同じであり、 R_{19} は前記 R_{16} と同じである。

【0260】

式〔S-9〕において R_{20} 、 R_{21} は前記 R_1 、 R_2 及び R_3 と同じである。 j は

1又は2を表し、好ましくは、jは1である。

【0261】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の具体例としては、特願2002-10361号に記載の化合物（S-1～S-93）が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0262】

本発明において、高沸点有機溶媒は1種類を単独で使用しても、2種以上を混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジブチルフタレートとポリ（N-tert-ブチルアクリルアミド）〕して使用してもよい。

【0263】

本発明において、前記疎水性色素と前記高沸点有機溶媒との質量比としては、疎水性色素：高沸点有機溶媒が、1：0.01～1：1であるのが好ましく、1：0.05～1：0.5であるのがより好ましい。

【0264】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例、及び／又はこれら高沸点有機溶媒の合成方法については、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,31

9A号、同第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号等の各明細書、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等の各公報に記載されている。

【0265】

(補助溶媒)

本発明においては、前記高沸点有機溶媒と共に、必要に応じて、補助溶媒を用いることができる。この補助溶媒は、低沸点溶媒又は水溶性の有機溶媒であり、色素を含む有機溶媒相の乳化分散後に、蒸発や膜透析及び限外濾過等で除去する溶媒である。

本発明に係る、少なくとも疎水性色素と疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とを含有する着色微粒子を調製する場合、粒子サイズの分布が狭く、かつ安定な分散物を得るには、上記補助溶媒の水への溶解度が小さい方が好ましい。その一方で、乳化分散後に補助溶媒をスムーズに除去し易くするためには、ある程度水への溶解性が必要となる。従って、水と完全に溶解する溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等は、粒子サイズの分布の狭い、

安定な分散物を得るためには好ましくない。

本発明に係る前記補助溶媒の水への溶解度（25℃、水100gに対して）としては、0.5以上25g以下が好ましく、1g以上20g以下がより好ましい。

前記補助溶媒の好ましい具体例（AS-1～11）、及びそれらの水への溶解度を以下に示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0266】

| 補助溶媒 | 水への溶解度（25℃） |
|----------------------------------|-------------|
| （AS-1） 酢酸エチル | 8 g |
| （AS-2） 酢酸プロピル | 2 g |
| （AS-3） 酢酸2-エチルブチル | < 1 g |
| （AS-4） 酢酸2-エチレン | 20 g |
| （AS-5） 酢酸2-エトキシエチル | 25 g |
| （AS-6） 酢酸ブチル | 2 g |
| （AS-7） プロピオン酸エチル | 2 g |
| （AS-8） アセチルアセトン | 12 g |
| （AS-9） アセト酢酸エチル | 12 g |
| （AS-10） 2-（2-n-ブトキシエトキシ）エチルアセテート | 2 g |
| （AS-11） シクロヘキサノン | 15 g |

【0267】

本発明における補助溶媒の使用量としては、着色微粒子において共存する色素に対して、1～200倍量が好ましく、2～100倍量がより好ましい。

【0268】

（インク組成物）

本発明のインク組成物は、各種分野に使用することができ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインク組成物として好適に使用することができる。

本発明のインク組成物は、上述した各成分に加え更に用途及び必要に応じて、適宜選択したその他の成分を含有してもよい。

上記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられる。

【0269】

上記乾燥防止剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で使用される。

上記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,3-ヘキサトリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が挙げらる。これらの内グリセリンジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。

これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してよい。これらの乾燥防止剤は、インク組成物中に10～50質量部含有することが好ましい。

【0270】

上記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや前記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インク組成物中に、10～30質量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない範囲で添加される。

【0271】

上記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、所謂、蛍光増白剤なども挙げられる。

【0272】

上記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。

上記有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。

上記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【0273】

上記防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム

、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0274】

上記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【0275】

上記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ましい。

【0276】

上記分散剤及び上記分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、などが好適に挙げられる。

上記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等が挙げられる。

【0277】

尚、本発明のインク組成物のpHとしては、保存安定性の向上の点で、6~10が好ましく、7~10がより好ましい。また、該インク組成物の表面張力としては、20~60mN/mが好ましく、25~45mN/mがより好ましい。

上記インク組成物の粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

【0278】

(インクジェット記録用媒体)

次に、本発明のインクジェット記録用媒体について詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用媒体は、支持体上に、少なくともポリマー微粒子を含有する多孔質構造の色材受容層を有し、更に、目的及び必要に応じて適宜

に選択したその他の層、例えば、バック層、保護層、中間層、下塗り層、クッション層、帯電防止層、反射層、色味調整層、保存性改良層、接着防止層、アンチカール層、平滑化層等を有してなる。これらの各層は単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

【0279】

本発明においては、上記インクジェット記録用媒体を構成する色材受容層が細孔を有し、多孔質構造を備えている。この色材受容層の多孔質構造が、ポリマー微粒子の二次粒子により形成されることが、空隙率をより大きくでき、インク吸収量を増加させることができる点で好ましい。

【0280】

ここで、上記色材受容層の吸着側の細孔分布曲線は、例えば、窒素ガス吸着法で測定し、B J H法により算出することができる。

具体的には、図1（ポリマー微粒子の1次粒径が75 nm）及び図2（ポリマー微粒子の1次粒径が49 nm）に示す様に、ポリマー微粒子の2次粒子が形成され、硬膜を有する場合の細孔分布曲線は、2次粒子が形成され、硬膜を有しない場合の細孔分布曲線及び1次粒子のみが形成された場合の細孔分布曲線に比べて細孔容積の最大ピークが大きくなり、それに対応する細孔直径も大きくなることが認められる。また、多孔質構造の色材受容層の細孔分布曲線の最適化は、後述する実施例の結果からも導くことができる。

【0281】

従って、本発明においては、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた上記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容積A（ $\times 10^{-5} \text{ml} / \text{cm}^2$ ）を、該色材受容層の乾燥膜厚B（ μm ）で除した色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積（ A/B ）が、2.0（ $\times 10^{-5} \text{ml} / \text{cm}^2 / \mu \text{m}$ ）以上であり、該（ A/B ）は3.0（ $\times 10^{-5} \text{ml} / \text{cm}^2 / \mu \text{m}$ ）以上がより好ましく、特に3.0～5.0（ $\times 10^{-5} \text{ml} / \text{cm}^2 / \mu \text{m}$ ）が好ましい。

上記色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積（ A/B ）が2.0（ $\times 10^{-5} \text{ml} / \text{cm}^2 / \mu \text{m}$ ）未満であると、単位厚み当たりの色材受容層の空隙率が小さ

くなり、インクの吸収量が少なくなってしまう。

上記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容積 A は、色材受容層の乾燥膜厚に応じて異なるが、例えば、 $50 (\times 10^{-5} \text{ml/cm}^2)$ 以上が好ましく、 $100 (\times 10^{-5} \text{ml/cm}^2)$ 以上がより好ましく、特に $130 (\times 10^{-5} \text{ml/cm}^2)$ 以上が好ましい。

上記色材受容層に含有されるポリマー微粒子の粒径と同一孔径における細孔容積 A は、窒素ガス吸着法で測定し、BJH法により算出した細孔分布曲線により求めることができる。

【0282】

また、上記ポリマー微粒子の粒径 X (nm) に対する、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた色材受容層の細孔容積の最大ピークに対応する細孔直径 Y (nm) の比率 $[(Y/X) \times 100]$ が、65%以上であり、70%以上がより好ましい。該比率 $[(Y/X) \times 100]$ が65%未満であると、インク吸収性が悪化し、画像が滲んでしまうことがある。尚、色材受容層の乾燥膜厚は、特に制限されないが、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がより好ましく、特に $20 \sim 50 \mu\text{m}$ が最も好ましい。

【0283】

また、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた上記色材受容層のポリマー微粒子の二次粒子による細孔容積の最大ピークに対応する細孔直径 Y が、33 nm以上であり、35 nm以上が好ましく、特に40 nm以上が好ましい。上記色材受容層の細孔分布曲線が、細孔直径 Y が33 nmよりも小さいところに最大ピークを持つ場合には、十分なインク吸収能が得られないことがある。ここで、最大ピークとは色材受容層の細孔分布曲線のピークの中で最大のものを意味する。

また、上記細孔容積の最大ピークは、色材受容層の乾燥膜厚等に応じて異なるが、例えば、 200ml/cm^2 以上が好ましく、 220ml/cm^2 以上がより好ましい。更に、上記細孔分布曲線は、細孔直径 $30 \sim 80 \text{nm}$ の範囲に細孔容積の最大ピークを有することが好ましい。

【0284】

(色材受容層)

本発明のインクジェット記録用媒体を構成する色材受容層の、上述した様な特性を満足する細孔の形成は、色材受容層の形成材料であるポリマー微粒子の種類、粒子径及び形状等、また、ポリマー微粒子と共に用いる水溶性樹脂の種類や、ポリマー微粒子に対する水溶性樹脂の混合比率等、更には、色材受容層を構成する架橋剤や媒染剤等の種類や添加量、色材受容層を形成する場合の乾燥条件や膜厚等の関係を適宜に調整することによって可能となる。以下、色材受容層の構成成分について詳細に説明する。

【0285】

(ポリマー微粒子)

上記色材受容層がポリマー微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、該ポリマー微粒子の色材受容層における固形分含有量が50質量%以上、より好ましくは60質量%を超えていると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録用媒体が得られるので好ましい。尚、ポリマー微粒子の色材受容層における固形分含有量の上限値は、特に制限されないが、通常は90質量%以下であるのが望ましい。ここで、ポリマー微粒子の色材受容層における固形分含有量とは、色材受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

【0286】

上記ポリマー微粒子(ラテックス)としては、各種ポリマーの親水性溶媒分散体の形態で用いることができる。具体的には、ビニルモノマーの(共)重合体、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、アミド系ポリマー及びこれらの変性物や共重合体等の水分散体を用いることができる。これらの中でも、ビニルモノマーの(共)重合体、ウレタン系ポリマーの使用が好ましく、インク吸収性と塗膜強度の観点から、特にビニルモノマーの(共)重合体が好ましい。

【0287】

上記ビニルモノマーとしては、芳香族ビニル化合物(例えば、スチレン、 α -

メチルスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、クロロメチルスチレン及びビニルトルエン)、シアン化ビニル(例えば、(メタ)アクリルニトリル及び α -クロロアクリロニトリル)、カルボン酸ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル)脂肪族共役ジエン(例えば、1,3-ブタジエン及びイソプレン)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル酸アルキルアリアルエステル(例えば、ベンジル(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル酸置換アルキルエステル(例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート)、アルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、*n*-ブチル(メタ)アクリルアミド、*tert*-ブチル(メタ)アクリルアミド、*tert*-オクチル(メタ)アクリルアミド)、置換アルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド)、重合性オリゴマー(例えば、片末端メタクリロイル化ポリメチルメタクリレートオリゴマー、片末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー、片末端メタクリロイル化ポリエチレングリコール)などが好ましく用いられる。

【0288】

上記ポリマー微粒子は多官能モノマーで架橋されていることが望ましい。多官能モノマーとしては、芳香族ジビニル化合物(例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン又はこれらの誘導体)、ジエチレンカルボン酸のエステル及びアミド(例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート)、及び他のジビニル化合物(例えば、ジビニルスルフィド化合物又はジビニルスルホン化合物)、などが挙げられる。

上記ポリマー微粒子における多官能モノマーの導入率は2モル%以上が好まし

く、5モル%以上がより好ましい。これにより、塗布及び乾燥時の粒子の変形を防ぐことができ、色材受容層の空隙を増大させることができる。

【0289】

通常、これらのポリマー微粒子は乳化重合法によって得られる。そこで用いられる界面活性剤や重合開始剤等については、常法で用いられるものから適宜に選択して用いることができる。該ポリマー微粒子の合成法に関しては、米国特許第2, 852, 368号、同第2, 853, 457号、同第3, 411, 911号、同第3, 411, 912号、同第4, 197, 127号、ベルギー特許第688, 882号、同第691, 360号、同第712, 823号、特公昭45-5331号、特開昭60-18540号、同51-130217号、同58-137831号、同55-50240号、等の各公報に詳しく記載されている。

【0290】

上記ポリマー微粒子の平均粒径は10～100nmが好ましく、15～80nmがより好ましい。また、ポリマー微粒子のガラス転移温度（T_g）には特に限定はないが、塗布及び乾燥時の粒子の変形防止の観点から、一般的には、ガラス転移温度が高く、硬いものが好ましいが、使用するバインダーの種類やバインダーとの量比及びインク吸収性等の関係を考慮して適宜に選ぶことができる。

上記ポリマー微粒子は二次粒子を形成するものが好ましく、これにより、色材受容層の空隙率を大きくすることができる。

【0291】

（水溶性樹脂）

本発明のインクジェット記録用媒体では、その色材受容層が、上述したポリマー微粒子と共に水溶性樹脂を含有するのが好ましい形態である。

上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂〔ポリビニルアルコール（PVA）、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等〕、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシ

メチルセルロース (CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等]、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂 [ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリプロピレンオキサイド (PPO)、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリビニルエーテル (PVE) 等]、カルバモイル基を有する樹脂 [ポリアクリルアミド (PAAM)、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリアクリル酸ヒドラジド等] 等が挙げられる。

また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も挙げるができる。

【0292】

以上の中でも、特にポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコール樹脂の例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号等の公報に記載されたものなどが挙げられる。

また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平11-165461号公報の段落 [0011] ~ [0014] に記載の化合物なども挙げられる。これら水溶性樹脂はそれぞれ単独で用いても良く、2種以上を併用して用いてもよい。

本発明の水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、4~25質量%が好ましく、5~16質量%がより好ましい。

【0293】

インクジェット記録において、上述の様にして得られた多孔質の色材受容層は

、毛細管現象によって速やかにインクを吸収し、インク滲みの発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0294】

(ポリマー微粒子と水溶性樹脂との質量含有比)

ポリマー微粒子 (x) と水溶性樹脂 (y) との質量含有比 [PB比 (x/y)] は、色材受容層の膜構造及び膜強度にも大きな影響を与える。即ち、質量含有比 [PB比] が大きくなると、空隙率や細孔容積、表面積 (単位質量当り) が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

【0295】

本発明の色材受容層は、上記質量含有比 [PB比 (x/y)] としては、該PB比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該PB比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、4/1～20/1が好ましく、6/1～20/1がより好ましい。

【0296】

インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用媒体に応力が加わることがあるので、色材受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。また、シート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れや剥がれ等を防止する上でも、色材受容層には十分な膜強度を有していることが好ましい。

【0297】

(架橋剤)

本発明のインクジェット記録用媒体の色材受容層は、上記水溶性樹脂を含む塗布層が更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含む形態が好ましく、特に前記ポリマー微粒子と上記水溶性樹脂とを併用し、更に該架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質層である態様が好ましい。

【0298】

上記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化合物としては、硼砂、硼酸、硼酸塩 (例えば、オルト硼酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$

、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2 ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_5 ）等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましい。

【0299】

上記水溶性樹脂の架橋剤として、ホウ素化合物以外の下記化合物を使用することもできる。即ち、

例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；メラミン樹脂（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）；エポキシ樹脂；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等である。

上記の架橋剤は、一種を単独で用いてもよいし、2種以上を組合わせて用いて

もよい。

【0300】

本発明において、上記の架橋硬化は、ポリマー微粒子及び水溶性樹脂等を含有する塗布液（以下、「塗布液A」ということがある。）及び／又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ、（１）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時に、又は（２）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、の何れかの時に、pHが8以上の塩基性溶液（以下、「塗布液B」ということがある。）を上記塗布層に付与することにより行うことが好ましい。

上記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にすると、下記のように行われることが好ましい。即ち、色材受容層が、ポリマー微粒子及びポリビニルアルコールを含む水溶性樹脂を含有する塗布液（塗布液A）を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である場合、該架橋硬化は、（１）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時に、（２）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、の何れかの時に、pHが8以上の塩基性溶液（塗布液B）を上記塗布層に付与することにより行われる。架橋剤であるホウ素化合物は、塗布液A、又は塗布液Bの何れかに含有させればよく、塗布液A及び塗布液Bの両方に含有させてもよい。

上記架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して、1～50質量％が好ましく、5～40質量％がより好ましい。

【0301】

（媒染剤）

本発明においては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの向上を図るために、色材受容層に媒染剤が含有されるのが好ましい形態である。該媒染剤としては有機媒染剤としてカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用を起こし色材を安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることができる。有機媒染剤及び無機媒染剤はそれぞれ単独種で使用してもよく、有機媒染剤及び無機媒染剤を併用してもよい。

【0302】

媒染剤はポリマー微粒子と水溶性樹脂を含む前記塗布液Aに添加する方法、又はポリマー微粒子との間で凝集を生ずる懸念がある場合は、前記塗布液Bに含有させ塗布する方法を利用できる。

【0303】

上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第1級～第3級アミノ基、又は第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。これら媒染剤は、色材受容層のインク吸収性の良化の観点から、質量平均分子量が500～100000の化合物が好ましい。

上記ポリマー媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染モノマー」という。）との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子等のいずれの形態でも使用できる。

【0304】

上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチルー p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルー m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-エチルー N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルー N-メチルー N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-n-プロピル- N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-n-オクチル- N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-ベンジル- N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルー N-ベンジル- N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-(4-メチル)ベンジル- N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルー N-フェニル- N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルー p-ビニルベンジルア

ンモニウムブロマイド、トリメチル-*m*-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド；

【0305】

トリメチル-*p*-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-*m*-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-*p*-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-*m*-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート；N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0306】

具体的には、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロ

イルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムブロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

【0307】

また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体、塩なども利用できる。このような化合物の例としてはアリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミン及びこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルエチルアミン及びこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルジメチルアンモニウム塩(該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど)が挙げられる。尚、これらのアリルアミン及びジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどの単位を用い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とすること、

及びこれを塩にしたものも利用できる。

【0308】

上記非媒染モノマーとは、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性或いはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、或いは相互作用が実質的に小さいモノマーをいう。

上記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0309】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。

上記非媒染モノマーも、一種単独で又は二種以上を組合せて使用できる。

【0310】

更に、上記ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル- β -ヒドロキシエチルジメチルアンモ

ニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カオチン樹脂、ジシアンアミド-ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カオチン樹脂、エピクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド-SO₂共重合体、ジアリルアミン塩-SO₂共重合体、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基をエステル部分に有する(メタ)アクリレート含有ポリマー、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基を有するスチリル型ポリマー等も好ましいものとして挙げることができる。

【0311】

上記ポリマー媒染剤として、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特開平7-

118333号、特開2000-344990号、特許第2648847号、同2661677号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。中でもポリアリルアミン及びその誘導体が特に好ましい。

【0312】

本発明における有機媒染剤としては、特に経時滲みの防止の観点から、質量平均分子量が10000以下のポリアリルアミン及びその誘導体が好ましい。

【0313】

本発明のポリアリルアミン又はその誘導体としては、公知の各種アリルアミン重合体及びその誘導体が使用できる。このような誘導体としては、ポリアリルアミンと酸との塩（酸としては塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、桂皮酸、（メタ）アクリル酸などの有機酸、或いはこれらの組合せや、アリルアミンの一部分のみを塩にしたもの）、ポリアリルアミンの高分子反応による誘導体、ポリアリルアミンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（該モノマーの具体例としては（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン類、（メタ）アクリルアミド類、アクリロニトリル、ビニルエステル類等）が挙げられる。

【0314】

上記ポリアリルアミン及びその誘導体の具体例としては、特公昭62-31722号、特公平2-14364号、特公昭63-43402号、同63-43403号、同63-45721号、同63-29881号、特公平1-26362号、同2-56365号、同2-57084号、同4-41686号、同6-2780号、同6-45649号、同6-15592号、同4-68622号、特許第3199227号、同3008369号、特開平10-330427号、同11-21321号、特開2000-281728号、同2001-106736号、特開昭62-256801号、特開平7-173286号、同7-213897号、同9-235318号、同9-302026号、同11-21321号、WO99/21901号、WO99/19372号、特開平5-140213号、特表平11-506488号等の各公報に記載の化合物が挙げられる。

【0315】

本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物が挙げられる。

無機媒染剤の具体例としては、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスロプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

【0316】

具体的には、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅 (II) 二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウ

ム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

【0317】

本発明の無機媒染剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第ⅡⅡⅡ族シリーズの金属化合物（塩又は錯体）が好ましい。

本発明で色材受容層に含まれる前記媒染剤量は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0318】

（その他の成分）

本発明のインクジェット記録用媒体は、必要に応じて、更に各種の公知の添加剤、例えば、酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、滲み防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含むことができる。

【0319】

本発明において、色材受容層は酸を含有していてもよい。酸を添加することで、色材受容層の表面pHを3～8、好ましくは5～7.5に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J. TAPPI）の定めた表面PHの測定の内A法（塗布法）により測定を行う。例えば、前記A法に相当する（株）共立理化学研究所製の紙面用PH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

【0320】

具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アス

パラギン酸、グルタミン酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩（Zn, Al, Ca, Mg等の塩）、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフタレンジスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、 γ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、色材受容層の表面pHが3～8になるように決めればよい。前記の酸は金属塩（例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩）、又はアミン塩（例えば、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど）の形態で使用してもよい。

【0321】

本発明においては、色材受容層が紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤などの保存性向上剤を含有することが好ましい。

これら紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤としては、アルキル化フェノール化合物（ヒンダードフェノール化合物を含む）、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオジフェニルエーテル化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-, N-及びS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物（TEMPO化合物を含む）、2-(2-ヒドロキシフェニル)1,3,5-トリアジン化合物、金属不活性化

剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、過酸化物スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジト化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

【0322】

これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

【0323】

具体的な化合物としては、特開2002-307822号、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特開平11-170686号、特公平4-34512号、E P 1138509号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2001-94829号、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号、特公昭45-4699号、同54-5324号、ヨーロッパ公開特許第223739号、同309401号、同309402号、同310551号、同第310552号、同第459416号、ドイツ公開特許第3435443号、特開昭54-48535号、同60-107384号、同60-107383号、同60-125470号、同60-125471号、同60-

125472号、同60-287485号、同60-287486号、同60-287487号、同60-287488号、同61-160287号、同61-185483号、同61-211079号、同62-146678号、同62-146680号、同62-146679号、同62-282885号、同62-262047号、同63-051174号、同63-89877号、同63-8380号、同66-88381号、同63-113536号、同63-163351号、同63-203372号、同63-224989号、同63-251282号、同63-267594号、同63-182484号、特開平1-239282号、特開平2-262654号、同2-71262号、同3-121449号、同4-291685号、同4-291684号、同5-61166号、同5-119449号、同5-188687号、同5-188686号、同5-110490号、同5-1108437号、同5-170361号、特公昭48-43295号、同48-33212号、米国特許第4814262号、同第4980275号等の各公報に記載のものが挙げられる。

【0324】

上記その他の成分は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。この前記その他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルション化、油滴化して添加してもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明のインクジェット記録用媒体では、前記その他の成分の添加量としては、0.01~10g/m²が好ましい。

【0325】

本発明において、色材受容層用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、フッ素系、シリコン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル及びポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）、オキシエチレン・オキシプロピ

レンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類（例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等）、グリセリン脂肪酸エステル類（例えば、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類（例えば、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類（例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アセチレングリコール類（例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等）等が挙げられ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、第1の塗布液及び第2の塗布液において使用することができる。また、前記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0326】

上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアニオンモニウムベタイン型、スルホンアンモニウムベタイン型、アンモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタイン型等が挙げられ、例えば、米国特許第3, 843, 368号、特開昭59-49535号、同63-236546号、特開平5-303205号、同8-262742号、同10-282619号、特許第2514194号、特許2759795号、特開2000-351269号の各公報等に記載されているものを好適に使用できる。前記両性界面活性剤のなかでも、アミノ酸型、カルボキシアニオンモニウムベタイン型、スルホンアンモニウムベタイン型が好ましい。前記両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0327】

上記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム）、アルキル硫酸エステル塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン）、スルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、アルキルスルホコハク酸塩（例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が挙げられる。

上記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩などが挙げられる。

【0328】

上記フッ素系界面活性剤としては、電解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーションなどの方法を用いてパーフルオロアルキル基を持つ中間体をへて誘導される化合物が挙げられる。例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0329】

上記シリコン系界面活性剤としては、有機基で変性したシリコンオイルが好ましく、シロキサン構造の側鎖を有機基で変性した構造、両末端を変性した構造、片末端を変性した構造をとり得る。有機基変性としてアミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラキル変性、フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

【0330】

上記界面活性剤の含有量としては、色材受容層用塗布液に対して0.001～2.0%が好ましく、0.01～1.0%がより好ましい。また、色材受容層用塗布液として2液以上を用いて塗布を行う場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0331】

本発明において、色材受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが

好ましい。前記高沸点有機溶剤は常圧で沸点が150℃以上の有機化合物で、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。

具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えば、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなど）、エポキシ類（例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば、大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えば、リノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

【0332】

（支持体）

本発明の支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。また、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク、CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク、更には書き換え型光ディスクを支持体として用いレーベル面側に色材受容層を付与することもできる。

【0333】

上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエス

テル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。該透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0334】

高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。前記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0335】

例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が挙げられる。白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。更に銀塩写真用印画紙に用いられるレジンコート紙も好適である。

【0336】

上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、 $0 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましい。

また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0337】

次に、上記レジコート紙に用いられる原紙について詳述する。

上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。前記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSP及び／又はLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0338】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0339】

抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0340】

原紙の坪量としては、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250 μ mが好ましい。原紙は、抄紙段階又は抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m²（JIS P-8118）が一般的である。

更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0341】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0342】

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び／又は高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0343】

特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広く行われているように、ルチル又はアナターゼ型の酸化チタン、蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度、白色度及び色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はないが、表裏面層とも10～50 μ mが好適である。更にポリエチレン層上に色材受容層との密着性を付与するために下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステル、ゼラチン、PVAが好ましい。また、該下塗り層の厚みとしては、0.01～5 μ mが好ましい。

【0344】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に熔融押し出してコーティングする際に、所謂型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0345】 支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

上記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロ

イダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0346】

バックコート層に用いられる水性バインダーとしては、例えば、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0347】

(インクジェット記録用媒体の作製)

本発明のインクジェット記録用媒体の色材受容層は、例えば、支持体表面に少なくともポリマー微粒子と水溶性樹脂を含む第一の塗布液（以後、「塗布液（A）」と言うこともある。）を塗布し、（１）該塗布と同時、（２）該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前のいずれかに少なくとも媒染剤を含む pH が 8 以上の第二の塗布液（以後、「塗布液（B）」と言うこともある。）を付与した後、該第二の塗布液を付与した塗布層を架橋硬化させる方法（W e t - o n - W e t 法）により形成されるのが好ましい。ここで、本発明のポリマー微粒子は、上記塗布液（A）或いは塗布液（B）の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。また、上記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤も、上記塗布液（A）或いは塗布液（B）の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。この様にして架橋硬化させた色材受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

【0348】



上記の様にすると、媒染剤が色材受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材が十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は上記塗布液（A）に含有させてもよく、その場合は、塗布液（A）と塗布液（B）の媒染剤は同じものでも異なってもよい。

【 0 3 4 9 】

該色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

【 0 3 5 0 】

色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布と同時又は塗布した後に、該塗布層に塗布液（B）が付与されるが、該塗布液（B）は、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間に媒染剤を導入することで好適に製造される。

【 0 3 5 1 】

ここで、前記「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥速度」の現象を示す。この「恒率乾燥速度」を示す時間については、例えば、化学工学便覧（頁 7 0 7 ～ 7 1 2、丸善（株）発行、昭和 5 5 年 1 0 月 2 5 日）に記載されている。

【 0 3 5 2 】

上記の通り、第一の塗布液の塗布後、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に 5 0 ～ 1 8 0 ℃ で 0 . 5 ～ 1 0 分間（好ましくは、0 . 5 ～ 5 分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は前記範囲が適当である。

【 0 3 5 3 】

上記第一の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与する方法としては

、(1) 塗布液 (B) を塗布層上に更に塗布する方法、(2) スプレー等の方法により噴霧する方法、(3) 塗布液 (B) 中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0354】

上記方法 (1) において、塗布液 (B) を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等のように、既に形成されている第一塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0355】

該媒染剤溶液 (塗布液 (B)) の付与後は、一般に 40～180℃で 0.5～30 分間加熱され、乾燥及び硬化が行われる。中でも、40～150℃で 1～20 分間加熱することが好ましい。

【0356】

また、上記媒染剤溶液 (塗布液 (B)) を、色材受容層塗布液 (塗布液 (A)) を塗布すると同時に付与する場合、色材受容層塗布液 (塗布液 (A)) 及び媒染剤溶液 (塗布液 (B)) を、該色材受容層塗布液 (塗布液 (A)) が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布 (重層塗布) し、その後、乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0357】

上記同時塗布 (重層塗布) は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行うことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を 40～150℃で 0.5～10 分間加熱することにより行われ、好ましくは、40～100℃で 0.5～5 分間加熱することにより行われる。

【0358】

上記同時塗布 (重層塗布) を、例えば、エクストルージョンダイコーターによ

り行った場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、色材受容層塗布液（塗布液（A））及び媒染剤溶液（塗布液（B））の塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を前記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0359】

上記バリアー層液は、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂（例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、前記媒染剤を含有させることもできる。

【0360】

支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定して行う必要がある。

【0361】

上記カレンダー処理を行う場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。

また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400 kg/cm が好ましく、100～200 kg/cm がより好ましい。

【0362】

上記色材受容層の乾燥膜厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を

全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が 8 nL/mm^2 で、空隙率が 60% の場合であれば、層厚が約 $15 \mu\text{m}$ 以上の膜が必要となる。

この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の乾燥膜厚としては、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0363】

また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30% 以下であることが好ましく、20% 以下であることがより好ましい。該ヘイズ値は、ヘイズメーター（スガ試験機（株）の「HGM-2DP」）を用いて測定することができる。

【0364】

また、本発明のインクジェット記録用媒体は、特開平 10-81064 号、同 10-119423 号、同 10-157277 号、同 10-217601 号、同 11-348409 号、特開 2001-138621 号、同 2000-43401 号、同 2000-211235 号、同 2000-309157 号、同 2001-96897 号、同 2001-138627 号、特開平 11-91242 号、同 8-2087 号、同 8-2090 号、同 8-2091 号、同 8-2093 号の各公報に記載の方法でも作製可能である。

【0365】

（インクジェット記録方法）

本発明のインクジェット記録方法は、上述したインクジェット記録媒体に対して、前述の疎水性色素と疎水性ポリマー及び高沸点有機溶媒等を含む着色微粒子分散物を含有するインク組成物を用いて記録を行うものであり、上記受像記録媒体上に、前記インク組成物を着弾することにより画像を形成する。

本発明のインクジェット記録方法としては、上記受像記録媒体上に、前記インク組成物を着弾することにより画像を形成した後、前記着色微粒子及び前記多孔質樹脂層に加熱処理及び／又は加圧処理を施して、前記着色微粒子を融着させるのが好ましい態様である。

【0366】

上記疎水性色素としては、前述した一般式 (I) で表される化合物、一般式 (I I) で表される化合物、一般式 (Y-I) で表される化合物、一般式 (M-I) で表される化合物、及び一般式 (C-I) で表される化合物からなる群より選択される化合物の少なくとも一種を含有する形態が好ましい。

【0367】

上記受像記録媒体としては、支持体上に少なくともポリマー微粒子を含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなるインクジェット記録用媒体であって、該ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における上記色材受容層の細孔容積 A ($\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2$) を、該色材受容層の乾燥膜厚 B (μm) で除した色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積 (A/B) が、 2.0 ($\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2/\mu\text{m}$) 以上であるインクジェット記録媒体が用いられる。

【0368】

また、上記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容積 A が、 50 ($\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2$) 以上である形態が好ましく、上記ポリマー微粒子の粒径 X (nm) に対する色材受容層の細孔容積の最大ピークに対応する細孔直径 Y (nm) の比率 $[(Y/X) \times 100]$ が、 65% 以上である態様が好ましい。

更に、上記色材受容層の多孔質構造が、ポリマー微粒子の二次粒子により形成された形態が好ましく、上記色材受容層のポリマー微粒子の二次粒子により形成された細孔容積の最大ピークに対応する細孔直径 Y が、 33 nm 以上である態様が好ましい。

【0369】

本発明のインクジェット記録方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でもよい。特に、特開昭 54-59936 号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット記録方式を有効に利用することができる。

【0370】

本発明のインクジェットの記録方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（R））方式等のいずれであってもよい。

尚、上記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0371】

また、本発明のインクジェット記録方法で使用するインクジェットヘッドはオンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。また吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ペンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（登録商標）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げる事ができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

尚、本発明のインクジェット記録方法により記録を行う際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

【0372】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、本実施例において「部」及び「%」は、特に断りがない限り「質量部」及び「質量%」を表す。

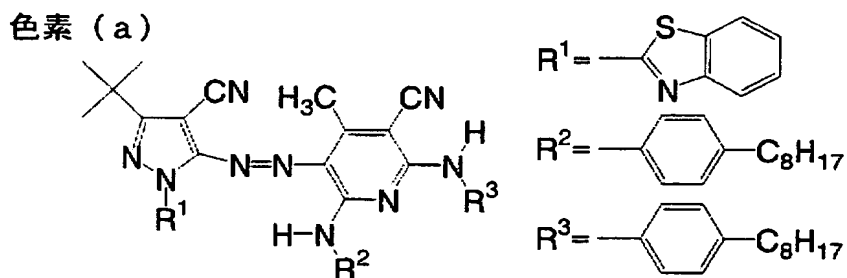
【0373】

〔製造例1〕着色微粒子分散物（D-1）の調製
補助溶剤（酢酸エチル）10部、下記構造式（a）で示される疎水性色素0.

6部、疎水性ポリマー（*n*-ブチルアクリレート／メチルメタクリレート（50／50）共重合体）1.8部の混合溶液を調製した。別途、水15部とジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム0.3部の混合溶液を調製した。上記2種の混合溶液を合わせ、ホモジナイザーを用いて乳化分散した後、酢酸エチルの除去を行ない、固形分17.5%の着色微粒子分散物を得た。この着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、（株）堀場製作所製の粒径分布測定装置「LB-500」で測定したところ、体積平均粒径で85nmであった。以下、これを着色微粒子分散物（D-1）と略記する。

【0374】

【化30】



【0375】

（インク組成物01の調製）

下記の成分を混合し、0.45 μ mのフィルターにより濾過を行い、目的とする水性のインクジェット記録用インク組成物（01）を調製した。

- | | |
|-------------------|-------------|
| ・上記の着色微粒子分散物（D-1） | 50部 |
| ・ジエチレングリコール | 5部 |
| ・グリセリン | 15部 |
| ・ジエチレングリコール | 1部 |
| ・オルフィン「E1010」 | 1部 |
| （エアプロダクト社製の界面活性剤） | |
| ・水 | 全体で100部になる量 |

【0376】

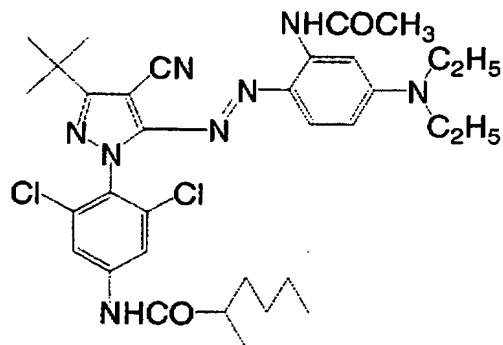
〔製造例2～4〕着色微粒子分散物（D-2～D-4）の調製

上記製造例 1 において、疎水性色素 (a) の代わりに下記の疎水性色素 (b) ~ (d) を用いたこと以外は、製造例 1 と同様にして着色微粒子分散物 (D-2 ~ D-4) を調製した。

【0377】

【化 3 1】

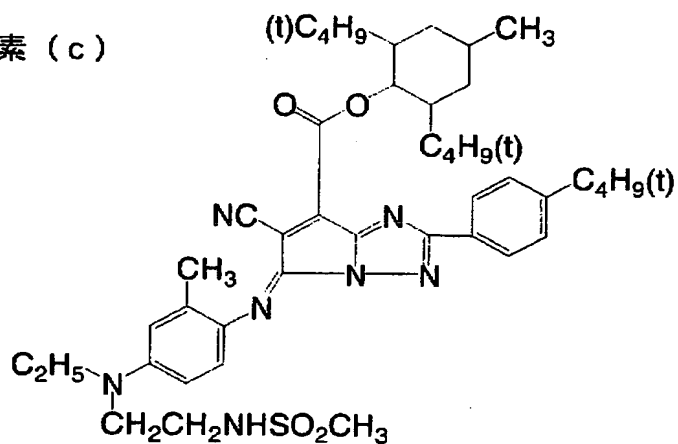
色素 (b)



【0378】

【化 3 2】

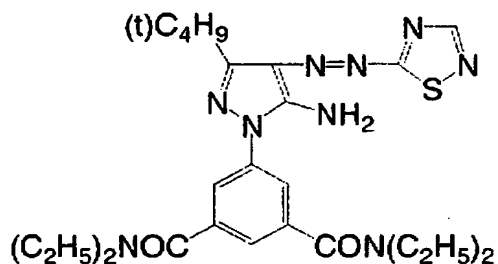
色素 (c)



【0379】

【化 3 3】

色素 (d)



【0380】

(インク組成物 02 ~ 04 の調製)

上記インク組成物 (01) の調製において、着色微粒子分散物 (D-1) の代わりに上記の着色微粒子分散物 (D-2 ~ D-4) を用いたこと以外は、インク組成物 (01) と同様にして水性のインクジェット記録用インク組成物 (02 ~ 04) を調製した。

【0381】

[合成例 1] ポリマー微粒子 (1) の製造

イオン交換水 160 部にドデシル硫酸ナトリウム 0.6 部、メタクリル酸メチル 27 部、ジビニルベンゼン 3 部を加え、窒素気流下で攪拌しながら温度 70℃ に加熱した。ここにペルオキシ二硫酸カリウム 0.40 部をイオン交換水 10 部に溶解させた開始剤溶液を加えた。更に、窒素気流下で攪拌しながら温度 70℃ で 2 時間かけて反応させることで、ポリマー微粒子 (1) の 15.0% 懸濁液を得た。得られたポリマー微粒子 (1) の平均粒径は 49 nm であった。

【0382】

[合成例 2] ポリマー微粒子 (2) の製造

上記合成例 1 において、ドデシル硫酸ナトリウムの 0.6 部を 1.5 部に代えたこと以外は、合成例 1 と同様にしてポリマー微粒子 (2) の 15.0% 懸濁液を得た。得られたポリマー微粒子 (2) の平均粒径は 30 nm であった。

【0383】

[合成例 3] ポリマー微粒子 (3) の製造

合成例 1 において、ジビニルベンゼンの 3 部をエチレングリコールジメタクリレートの 3 部に代えたこと以外は、合成例 1 と同様にしてポリマー微粒子 (3) の 15.0% 懸濁液を得た。得られたポリマー微粒子 (3) の平均粒径は 39 nm であった。

【0384】

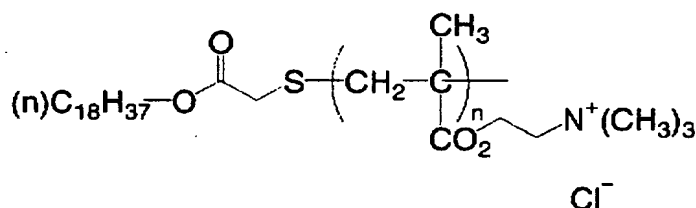
[合成例 4] ポリマー微粒子 (4) の製造

合成例 1 において、ドデシル硫酸ナトリウムの 0.6 部を下記構造式で示されるカチオンポリマー (1) の 1.5 部に代えたこと以外は、合成例 1 と同様にしてポリマー微粒子 (4) の 15.0% 懸濁液を得た。得られたポリマー微粒子 (4) の平均粒径は 75 nm であった。

【0385】

【化 3 4】

カチオンポリマー (1)



数平均分子量: 4000

【0386】

(支持体の作製)

LBKP 100 部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス 300 ml まで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド 0.5 部、アニオンポリアクリルアミド 1.0 部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン 0.1 部、カチオンポリアクリルアミド 0.5 部を、いずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機により秤量して 170 g/m² の原紙を抄造した。

【0387】

上記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤（住友化学工業（株）製の「Whitex BB」）を0.04%添加し、これを絶乾質量換算で 0.5 g/m^2 となる様に上記原紙に含浸させ乾燥した後、更にカレンダー処理を施して密度 1.05 g/cc に調整された基紙を得た。

【0388】

得られた基紙のワイヤー面（裏面）側にコロナ放電処理を行った後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ $19\text{ }\mu\text{m}$ となる様にコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、該樹脂層面を「裏面」と略称する）。この裏面側の樹脂層に更にコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム（日産化学工業（株）製の「アルミナゾル100」）と二酸化ケイ素（日産化学工業（株）製の「スノーテックスO」）を1:2の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量が 0.2 g/m^2 となる様に塗布した。

【0389】

更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン10%、微量の群青、及び蛍光増白剤0.01%（対ポリエチレン）を含有し、MFR（メルトフローレート）3.8の低密度ポリエチレンを、溶融押出機を用いて、厚み $29\text{ }\mu\text{m}$ となる様に押し出し、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し（以下、該高光沢面を「オモテ面」と略称する。）、目的とする支持体を得た。

【0390】

〔実施例1〕

（色材受容層用塗布液Aの調製）

下記組成に示す順に、ポリマー微粒子懸濁液、界面活性剤溶液、ポリビニルアルコール溶液、イオン交換水を攪拌しながら混合し、色材受容層用塗布液（A）を調製した。

【0391】

<色材受容層用塗布液Aの組成>

・合成例1のポリマー微粒子懸濁液

10.0部

- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤） 0. 1 4 部
（花王（株）製「エマルゲン 1 0 9 P」、1 0 %水溶液、HLB 値 1 3. 6）
- ・ポリビニルアルコール（水溶性樹脂） 7 %水溶液 2. 4 0 部
（（株）クラレ製の「P V A 4 2 0」、鹸化度 7 8 %、重合度 2 0 0 0）
- ・イオン交換水 7. 7 6 部

【 0 3 9 2 】

（インクジェット記録用シートの作製）

上記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行った後、上記から得た色材受容層用塗布液（A）を、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて 180 ml/m^2 の塗布量で塗布し（塗布工程）、熱風乾燥機にて温度 80°C （風速 $3 \sim 8 \text{ m/秒}$ ）で塗布層の固形分濃度が 2 0 % になるまで乾燥させた。この塗布層は、この間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の架橋剤塗布液（B）に 3 0 秒間浸漬して上記塗布層上にその 20 g/m^2 を付着させ（架橋剤溶液を付与する工程）、更に、 80°C 下で 1 0 分間乾燥させた（乾燥工程）。

これにより、乾燥膜厚 $39 \mu\text{m}$ の色材受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート（1）を作製した。

【 0 3 9 3 】

<架橋剤塗布液 B の組成>

- ・硼酸（架橋剤） 6. 6 部
- ・ポリアリルアミン「P A A - 1 0 C」 1 0 %水溶液 6 6 部
（媒染剤、日東紡（株）製）
- ・イオン交換水 1 5 7 部
- ・塩化アンモニウム（表面 pH 調整剤） 2. 6 部
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤） 2 6. 4 部
（花王（株）製の「エマルゲン 1 0 9 P」、2 %水溶液、HLB 値 1 3. 6）
- ・メガファック「F 1 4 0 5」 1 0 %水溶液 5. 3 部
（大日本インキ化学工業（株）製のフッ素系界面活性剤）

【 0 3 9 4 】

上記で得られたインクジェット記録用シート（1）上に、セイコーエプソン（

株) 製のインクジェットプリンター「PM-890C」を使用して、前記で調製したインク組成物(01)を用いて印字して、試験評価用のサンプル(A)を作製した。

【0395】

[実施例2]

実施例1において、色材受容層用塗布液(A)調製における合成例1のポリマー微粒子懸濁液10部に代えて、合成例2のポリマー微粒子懸濁液10部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート(2)を作製した。次いで実施例1と同様にして、インク組成物(01)を用いて印字して、試験評価用のサンプル(B)を得た。

【0396】

[実施例3]

実施例1において、色材受容層用塗布液(A)における合成例1のポリマー微粒子懸濁液10部に代えて、合成例3のポリマー微粒子懸濁液10部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート(3)を作製した。次いで、インク組成物(01)を用いて印字して、試験評価用のサンプル(C)を得た。

【0397】

[実施例4]

実施例1において、色材受容層用塗布液(A)における合成例1のポリマー微粒子懸濁液10部に代えて、合成例4のポリマー微粒子懸濁液10部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート(4)を作製した。次いで、インク組成物(01)を用いて印字して、試験評価用のサンプル(D)を得た。

【0398】

[実施例5]

実施例1において、インク組成物(01)の代わりに、前記で調製したインク組成物(02)を用いて印字したこと以外は、実施例1と同様にして試験評価用のサンプル(E)を得た。

【0 3 9 9】

[実施例 6]

実施例 1 において、インク組成物 (0 1) の代わりに、前記で調製したインク組成物 (0 3) を用いて印字したこと以外は、実施例 1 と同様にして試験評価用のサンプル (F) を得た。

【0 4 0 0】

[実施例 7]

実施例 1 において、インク組成物 (0 1) の代わりに、前記で調製したインク組成物 (0 4) を用いて印字したこと以外は、実施例 1 と同様にして試験評価用のサンプル (G) を得た。

【0 4 0 1】

[比較例 1]

実施例 1 において、色材受容層用塗布液 (A) の調製におけるポリビニルアルコール「PVA 4 2 0」の代わりに、(株)クラレ製の「PVA 1 2 4」を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較用インクジェット記録用シート (1) を作製し、実施例 1 と同様に印字して試験評価用のサンプル (H) を作製した。

【0 4 0 2】

[比較例 2]

実施例 1 において、架橋剤塗布液 (B) における硼酸 6. 6 部を除去したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較用インクジェット記録用シート (2) を作製し、実施例 1 と同様に印字して試験評価用のサンプル (I) を作製した。

【0 4 0 3】

[比較例 3]

実施例 1 において、インク組成物 (0 1) の代わりに、セイコーエプソン (株) 製のマゼンタインク「PM 8 9 0 C」を用いて印字したこと以外は、実施例 1 と同様にして試験評価用のサンプル (J) を作製した。

【0 4 0 4】

(細孔分布曲線)

次いで、上記で得られた本発明のインクジェット記録用シート（１）～（７）及び比較用インクジェット記録用シート（１）～（３）について、色材受容層の吸着側における細孔分布曲線を測定し、その結果を表１に示す。ここで、上記の測定は、島津マイクロメリテックス（株）製の高速比表面積／細孔分布測定装置「ASAP-2400」を使用して、「ＢＪＨ法」により解析したものである。

【0405】

【表１】

| | ポリマー微粒子 の粒径X(nm) | ガス吸着法ピーク トップ*1Y(nm) | (Y/X) × 100(%) | 細孔容積A*2 (×10 ⁻⁵ ml/cm ²) | 膜厚B (μm) | A/B(×10 ⁻⁵ ml /cm ² /μm) |
|------|---------------------|------------------------|-------------------|--|-------------|---|
| 実施例1 | 49 | 36 | 73 | 140 | 39 | 3.6 |
| 実施例2 | 30 | 35 | 117 | 130 | 37 | 3.5 |
| 実施例3 | 39 | 37 | 95 | 140 | 39 | 3.6 |
| 実施例4 | 49 | 40 | 82 | 150 | 40 | 3.8 |
| 実施例5 | 75 | 55 | 73 | 180 | 44 | 4.1 |
| 実施例6 | 49 | 36 | 73 | 130 | 34 | 3.8 |
| 実施例7 | 49 | 38 | 78 | 160 | 39 | 4.1 |
| 比較例1 | 49 | 30 | 61 | 40 | 26 | 1.5 |
| 比較例2 | 49 | 24 | 49 | 40 | 36 | 1.1 |
| 比較例3 | 49 | 22 | 45 | 38 | 35 | 1.1 |

上記の表1において、*1) Y (nm) は、窒素ガス吸着法により測定しBJH法により算出した吸着側での細孔分布曲線の最大ピークに対応した色材受容層の細孔直径を表し、*2) A ($\times 10^{-5} \text{ml/cm}^2$) は、ポリマー微粒子の粒径と同一細孔径における色材受容層の細孔容積を表す。

【0406】

(評価試験)

上記で得られた印字サンプル (A～J) につき、以下の評価試験を行い、その結果を下記の表2に示した。

【0407】

(1) インク吸収性

セイコーエプソン (株) 製のインクジェットプリンター「PM-900C」を用いて、各インクジェット記録用シートにY (イエロー)、M (マゼンタ)、C (シアン)、K (黒)、B (青)、G (緑)、及びR (赤) のベタ画像を印画し、その直後 (約10秒後) に該画像上に紙を押圧し接触して、紙へのインクの転写の有無を目視で観察し、下記の基準に従って評価した。ここで、紙上へのインクの転写が認められなければ、インクの吸収速度が良好なことを示す。

<評価基準>

AA……紙上へのインクの転写は全く認められなかった。

BB……紙上へのインクの転写が一部認められた。

CC……紙上へのインクの転写がかなり認められた。

【0408】

(2) 印画濃度

セイコーエプソン (株) 製のインクジェットプリンター「PM-900C」を用いて、各インクジェット記録用シートにK (黒) のベタ画像を印画し、3時間放置後に該印字面の反射濃度をマクベス反射濃度計で測定し、下記の基準に従って評価した。

<評価基準>

AA……反射濃度が2.0以上であった。

BB……反射濃度が1.8以上2.0未満であった。

CC……………反射濃度が1.8未満であった。

【0409】

(3) 経時ニジミ

セイコーエプソン（株）製のインクジェットプリンター「PM-900C」を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタインクとブラックインクとを隣り合わせにした格子状の線状パターン（線幅0.28mm）を印画し、Xライト「310TR」（Xライト社製）によってビジュアル濃度（ODfresh）を測定した。この測定後、印画した各インクジェット記録用シートをクリアファイルに入れ、温度35℃相対湿度80%の恒温恒湿槽内に3日間保管した後、再度、ビジュアル濃度（ODthermo）を測定し、その濃度変化率 $[(ODthermo/ODfresh) \times 100]$ を算出して、下記の基準で評価した。ここで、該濃度変化率の値が小さい程、経時ニジミが少なく良好であることを示す。

<評価基準>

AA……………濃度変化率が140%未満

BB……………濃度変化率が140%以上～160%未満

CC……………濃度変化率が160%以上

【0410】

(4) 耐光性

セイコーエプソン（株）製のインクジェットプリンター「PM-900C」を用いて、各インクジェット記録用シートにマゼンタとシアンのパターンを印画した後、365nm以下の波長領域の紫外線をカットするフィルターを通して、Xenon Weatherometer「Ci65A」（ATLAS社製）を用いて、温度25℃相対湿度32%の環境条件下で3.8時間ランプを点灯し、その後ランプを消した状態で、温度20℃相対湿度91%の環境条件下に1時間放置するサイクルを168時間かけて行った。この試験前後の各色画像濃度をマクベス反射濃度計にて測定し、各色濃度の残存率を算出して、下記基準で評価した。

<評価基準>

A A ……残存率が 8 0 % 以上

B B ……残存率が 8 0 % 未満～ 7 0 % 以上

C C ……残存率が 7 0 % 未満

【 0 4 1 1 】

【表 2】

| | インク吸収性 | 印画濃度 | 経時にじみ | 褪色性 |
|-----------|--------|---------|---------|---------|
| 実施例 1 (A) | AA | AA | AA | AA |
| 実施例 2 (B) | AA | AA | AA | AA |
| 実施例 3 (C) | AA | AA | AA | AA |
| 実施例 4 (D) | AA | AA | AA | AA |
| 実施例 5 (E) | AA | AA | AA | AA |
| 実施例 6 (F) | AA | AA | AA | AA |
| 実施例 7 (G) | AA | AA | AA | AA |
| 比較例 1 (H) | CC | 測定不能 *3 | 測定不能 *3 | 測定不能 *3 |
| 比較例 2 (I) | CC | 測定不能 *3 | 測定不能 *3 | 測定不能 *3 |
| 比較例 3 (J) | AA | AA | BB | CC |

上記の表 2 において、* 3) 「測定不能」は、インクを吸収しきれず画像が滲んでしまっ評価ができなかったことを表す。

【 0 4 1 2 】

上記の表 2 の結果から、本発明に従うインクジェット記録用シート（実施例 1 ～ 7）は、インク吸収性に優れ、印画濃度や経時ニジミ、及び耐光性のいずれにも良好な性能を有していた。一方、比較例 1 ～ 2 の比較用インクジェット記録用シートは、インク吸収性が悪く、画像が滲んでしまった。また、比較例 3 の従来のシリカ粒子を用いたインクジェット記録用シートは、インク吸収性には優れ、良好な画像濃度を示すが、実施例 1 ～ 7 に比べて経時ニジミ及び耐光性が劣るものであった。

【 0 4 1 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、吐出安定性及びインク吸収性等に優れ、印画濃度や経時ニジミ及び耐光性等の良好なインクジェット記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、インクジェット記録用シートの細孔分布曲線を示すグラフである。

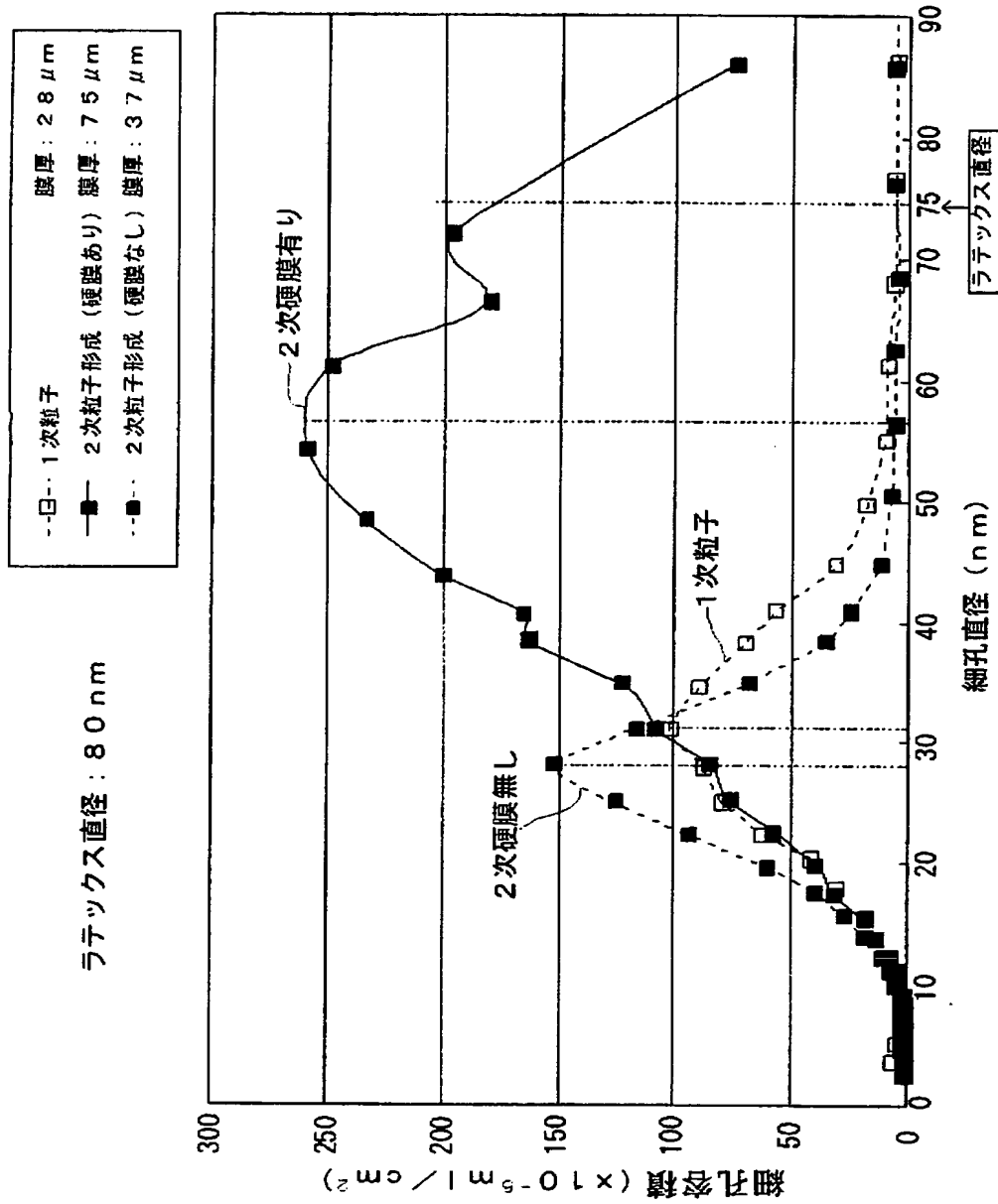
【図 2】

図 2 は、インクジェット記録用シートの細孔分布曲線を示すグラフである。

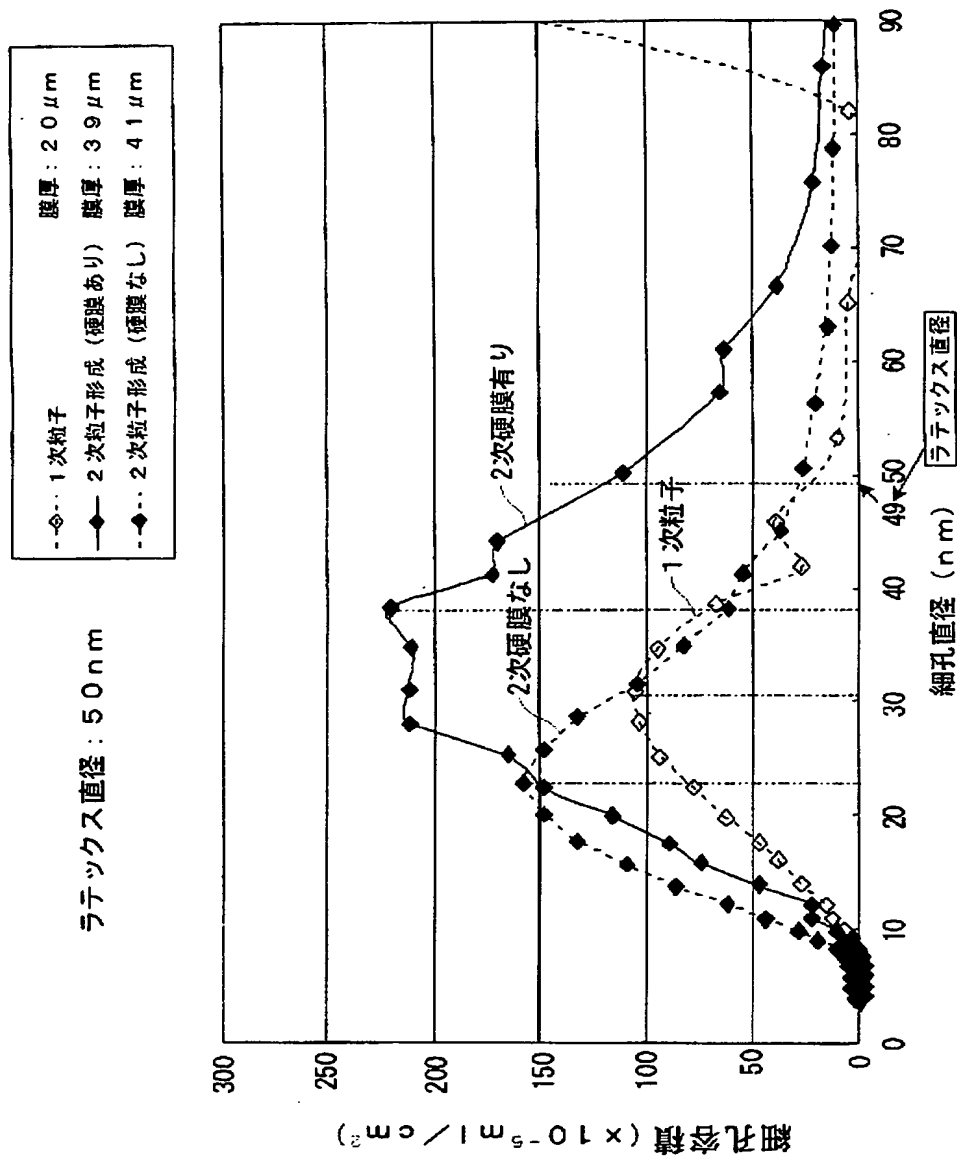
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吐出安定性やしインク吸収性に優れ、印画濃度や経時ニジミ及び耐光性等の良好なインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の疎水性色素と、少なくとも1種の疎水性ポリマーと、少なくとも1種の高沸点有機溶媒を含む着色微粒子分散物を含有するインク組成物を用いて、支持体上に少なくともポリマー微粒子を含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなるインクジェット記録用媒体に記録を行うインクジェット記録方法において、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた上記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における上記色材受容層の細孔容積 A ($\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2$) を、該色材受容層の乾燥膜厚 B (μm) で除した色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積 (A/B) が、 2.0 ($\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2/\mu\text{m}$) 以上であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 1 4 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社